

50280

1182

**ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS**

---

1969 JAN 16

# **ACTA PHYSICA ET CHEMICA**

**TOMUS XIV**



**FASCICULI 3-4**

**SZEGED, HUNGARIA**

**1968**

---



50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIV

FASCICULI 3—4



SZEGED, HUNGARIA

1968

---

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, D. GÁL, J. I. HORVÁTH, K. KOVÁCS, F. MÁRTA,  
GY. SIPOS et F. SZÁNTÓ

redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de

Attila József nominatae

Editionem curant

J. GYULAI, M. HALMOS et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., GÁL D., HORVÁTH J. I., KOVÁCS K., MÁRTA F.,  
SIPOS GY. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

GYULAI J., HALMOS M. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

# FURTHER DATA ON THE DETERMINATION OF FLUORESCENCE DECAY TIME ON THE BASE OF NEPORENT'S MODIFIED RELATION

By I. KETSKEMÉTY and L. KOZMA

Institute of Experimental Physics, József Attila University, Szeged

(Received May 2, 1968)

STEPANOV's modified relation [1—2] has been used chiefly to study the relation between the luminescence spectrum and the yield function [3—4], and calculations about the *decay time* can only be found in our paper [5].

In the following we wish to give a short account on further results concerning the decay time  $\tau$  of some solutions, obtained with the aid of our measurements of the fluorescence spectrum  $f_q(\nu)$ <sup>1</sup>, the molar decadic extinction coefficient  $\varepsilon(\nu)$ , the quantum yield function  $\eta(\nu)$ , and the absolute quantum yield  $\eta$ , using NEPORENT's modified relation

$$\frac{c^2 \eta_m^2 f_q(\nu) L \cdot 10^{-3}}{8 \pi n^2 \tau \nu^2 \eta(\nu) \varepsilon(\nu) \log 10} = \exp \left( - \frac{h(\nu - \nu_e)}{kT} \right). \quad (1)$$

In this equation  $\nu$  means the frequency,  $n$  the refractive index of the solution,  $c$  the velocity of light,  $L$ ,  $h$  and  $k$  Loschmidt's, Planck's and Boltzmann's constants, respectively,  $\nu_e$  the frequency of pure electronic transition, and  $T$  the temperature of the system. The values  $\tau_c$  of  $\tau$ , calculated with the aid of (1) have been compared with the experimental values  $\tau_m$  given in [6].

Some difficulties in the comparison arose from the fact that there is a little uncertainty in the determination of  $\nu_e$  [7]. Therefore, we determined the values of  $\nu_e$  with different methods, namely, on the base of BLOKHINTSEV's mirror symmetry relation [10], NEPORENT's method based on „area normalization”, and the functions  $\varphi(\nu)$  given by DOMBI, KETSKEMÉTY and KOZMA [9] (from the spectra  $f_q(\nu)$  and  $\varepsilon(\nu)$  separately). Then, we calculated  $\tau$  for different frequencies  $\nu$  with the values of  $\nu_e$  obtained by the four methods mentioned above. (The four values of  $\nu_e$  agreed within 1%.) The best agreement between the calculated  $\tau_c$  and measured  $\tau_m$  was obtained for  $\nu_e$  corresponding to the extreme value of the function  $\varphi(\nu)$ <sup>2</sup> calculated on the base of the fluorescence spectrum.

The results of our calculations are given in Table I, which contains also the values of  $\tau_m$  measured in [6] corrected for secondary fluorescence.

<sup>1</sup>  $\int_0^\infty f_q(\nu) d\nu = 1$

<sup>2</sup>  $\varphi(\nu) = \text{const.} \cdot \nu^{-3} f_q(\nu) \exp(h\nu/2kT)$

According to the table, a good accordance with the measured  $\tau_m$  can be found for these solutions at any frequency in the overlapping interval of the fluorescence and absorption spectra. This shows the usefulness of Eq. (1).

\* \* \*

The authors wish to express their sincere thanks to Prof. A. BUDÓ for his valuable remarks.

Table I

Fluorescein $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l $H_2O$ , 1% NaOH		Fluorescein $1 \cdot 10^{-4}$ mole/l $C_2H_5OH$ , 1% NaOH		Fluorescein $1 \cdot 10^{-4}$ mole/l Glycerol, 1% NaOH		Eosin $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l $C_2H_5OH$ , $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l NaOH	
$\nu$ ( $10^{14} \text{ sec}^{-1}$ )	$\tau_c$ ( $10^{-9} \text{ sec}$ )	$\nu$ ( $10^{14} \text{ sec}^{-1}$ )	$\tau_c$ ( $10^{-9} \text{ sec}$ )	$\nu$ ( $10^{14} \text{ sec}^{-1}$ )	$\tau_c$ ( $10^{-9} \text{ sec}$ )	$\nu$ ( $10^{14} \text{ sec}^{-1}$ )	$\tau_c$ ( $10^{-9} \text{ sec}$ )
5,800	3,9	5,775	3,9	5,825	2,3	5,500	2,9
5,920	3,8	5,800	3,7	5,850	2,2	5,550	2,3
5,950	3,8	5,820	3,4	5,870	2,2	5,600	2,2
$\nu_e = 5,970$	3,7	$\nu_e = 5,855$	3,2	$\nu_e = 5,910$	2,2	5,625	2,2
6,010	3,6	5,900	3,3	5,950	2,2	$\nu_e = 5,665$	2,3
6,050	3,5	5,925	3,2	5,975	2,1	5,705	2,4
6,150	3,8	5,950	3,1	6,000	2,1	5,725	2,6
		5,975	3,2	6,025	2,2		
		6,000	3,4	6,050	2,1		
$\tau_m = 3,9 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$		$\tau_m = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$		$\tau_m = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$		$\tau_m = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$	

### References

- [1] Б. И. Степанов: ДАН СССР, **112**, 839 (1957); Изв. АН СССР сер. физ. **22**, 1367 (1958).
- [2] I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. Hung. **12**, 263 (1960); **14**, 165 (1962); Ann. Physik **8**, 342 (1961).
- [3] I. Ketskeméty, L. Kozma, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 83 (1966); A. Budó: Acta Phys. Hung. (in the press).
- [4] Н. А. Борисевич: Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе (Наука и Техника, Минск, 1967).
- [5] J. Hevesi, I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 81 (1965).
- [6] L. Gáti, I. Szalma: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 3 (1968).
- [7] Б. С. Непорент: Изв. АН СССР сер. физ. **22**, 1372 (1958).
- [8] J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. Hung. **20**, 351 (1966).
- [9] J. Dombi, I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 16 (1964); Opt. i spektr. **18**, 710 (1965).
- [10] Д. И. Блохинцев: J. Phys., URSS, **1**, 117 (1939).

# QUENCHING OF PHOTOLUMINESCENCE OF LIQUID SOLUTIONS

By E. BÁLINT and J. HEVESI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received May 5, 1968)

KATHEDER's theory of quenching and the possibility of application of STEPANOV's relation has been investigated for aqueous solutions quenched by foreign substances. The relative yields calculated with the quenching constant are in good accordance with experimental results. The local temperature of molecules in excited states is higher than the temperature of the solution and depends on the concentration of the quencher. The results suggested that the quenching mechanism is dynamic for quenching by KI, whereas it is of mixed character for other quenchers.

## Introduction

As a characteristic parameter of luminescent solutions containing foreign quenchers, the so-called „quenched solutions”, the relative yield  $\eta_r$  is widely used, which is the quotient of the absolute yields  $\eta$  and  $\eta_0$  of the quenched and unquenched solutions respectively [1]. The dependence of  $\eta_r$  on concentration is characteristic of the quenching mechanism and can be relatively easily determined experimentally. The applicability of theories of quenching taking into account the mechanism of quenching can be verified by systematical experiments. Good accordance between the measurements and the values calculated with the formulas giving the dependence of luminescence characteristics on concentration of quencher will prove the applicability of the quenching mechanism supposed.

a) According to FÖRSTER [2] the quenching processes caused by foreign substances can be divided in two groups; static and dynamic quenching. In discussing the static quenching, FÖRSTER makes use of KATHEDER's investigations [3], who gave a formula for the dependence of  $\eta_r$  on the concentration of quencher based on reaction kinetical considerations. Starting from the supposition that molecules of the luminescent substance  $A$  colliding with those of the quenching substance  $B$  give loosely connected double molecules  $AB$ , which are not capable of luminescence, and taking into account the chemical reactions, he finds for the relative intensity the formula

$$\frac{I}{I_0} \equiv \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K} C(B_0)}, \quad (1)$$

where  $K = C(A) \cdot C(B) / C(AB)$  and  $C(A)$ ,  $C(B)$  and  $C(AB)$  are the equilibrium concentrations of the luminescent substance, the quencher and the double mole-

cules  $AB$ , respectively, and  $C(B_0)$  the measured concentration of the quencher added to the solution. The „quenching constant”  $K$  has a clear physical meaning: it must be equal to the half value concentration of the quencher. This means that Eq. (1) can be considered to be in good accordance with the measurements if the same values of  $K$  are found to belong to different concentrations  $C(B_0)$  of the quencher in a given quenched system. KATHEDER calculated the constant  $K$  for the quenching of an aqueous solution of  $2 \cdot 10^{-5}$  mole/l eosin quenched with KI and phenol respectively, using Eq. (1) and KORTÜM's experimental results [4]. He found an acceptable accordance between the experiments and the calculated theoretical curves using  $K = 2,6 \cdot 10^{-1}$  mole/l for the quenching with KI, and  $K = 6 \cdot 10^{-2}$  mole/l for the quenching with phenol. A closer inspection of the results shows that divergences of nearly 100 per cent can be found in the region of higher concentrations of the quencher.

KATHEDER interpreted the internal mechanism of quenching as an electron transition process on the basis of the theory of WEISS and FISCHGOLD [5]. His investigations were restricted to the determination of the quenching curve and he did not deal with the dependence of further luminescence characteristics on the quenching substances or on the degree of quenching.

Therefore, as well as with respect to the significant divergences between the theoretical and experimental results, it seemed justified to study the applicability of this quenching theory, using more recent experimental data for other quenched solutions, as well.

b) In addition to the relative yield, the changes in the absorption and luminescence spectra and the life-time of excited state with the concentration of quencher have been investigated. We studied further, whether STEPANOV's relation [6, 7]

$$\frac{f_q(\lambda)}{k(\lambda)} = d(T) \frac{1}{\lambda^4} e^{-\frac{hc}{kT\lambda}} \quad (2)$$

describing the connection between the absorption spectrum  $k(\lambda)$  and the luminescence spectrum  $f_q(\lambda)$  holds for the quenched solutions examined:  $d(T)$  in the formula is a constant independent from the wavelength  $\lambda$ ,  $h$  Planck's,  $k$  Boltzmann's constant, and  $c$  the velocity of light. For the experimental checking of the formula we proceeded in the usual way, by transforming Eq. (2) into logarithmical form [8].

Plotting this relation as a function of  $1/\lambda = \bar{\nu}$ , straight lines should be obtained. From the slope of these straights the connection between the temperature  $T^*$  and the temperature  $T$  of the solution can be determined and used to characterize the quenching process (see e. g. [9]).

### *Solutions and experimental methods*

For the purpose outlined above the solutions were prepared in concentrations conform to those used by KORTÜM [4] and KATHEDER [3]. As a luminescent substance eosin was used, in aqueous solutions of low concentration, to assure the absence of concentration quenching. KI, phenol and pyrocatechine were used in suitable concentrations (Table I).

Distilled water repeatedly purified by vacuum distillation was used as solvent. Eosin was purified with repeated precipitation unto spectroscopical purity (constance of the absorption spectrum). Purification of KI was performed with similar care. Phenol was purified by vacuum distillation in nitrogen stream, pyrocatechine by sublimation.



The absorption spectra  $k(\lambda)$  were determined with a grating single-beam autocollimating spectrophotometer *Optica* (Milano) Type CF-4 [10]. Luminescence spectra  $f_q(\lambda)$  and relative yields  $\eta_r$  were determined with the same spectrophotometer with suitable fittings. Experimental data were evaluated with methods elaborated earlier [11, 12]. The effect of reabsorption on the measurement of luminescence spectra was taken into account with the method described in [2]. The effect of secondary luminescence in quenched solutions being less, it was possible to neglect this correction by a suitable choice of the experimental conditions [13, 14]. Our measurements were performed at room temperature,  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Table I

Luminescent substance	Concentration of quencher (mole/l)		
	KI	phenol	pyrocatechine
$2 \cdot 10^{-5}$ mole/l eosin + $1 \cdot 10^{-3}$ mole/l NaOH + $\text{H}_2\text{O}$	0	0	0
	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
	$3 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
	$6 \cdot 10^{-1}$	$6,32 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$

### Experimental results and discussion

Our results show that in solutions quenched with KI an increase in the concentration of the quencher did not cause any essential change in the shape of the luminescence spectrum and in the wavelength corresponding to the maximum. The intensity of the luminescence spectra, however, decreased with the increase of quenching. These findings agree with earlier results of one of the authors [15]. In the case of quenching with phenol and pyrocatechine a shift of both absorption and luminescence spectra towards longer waves was found with increasing concentration of quencher. In Fig. 1 spectra of an unquenched ① and a moderately

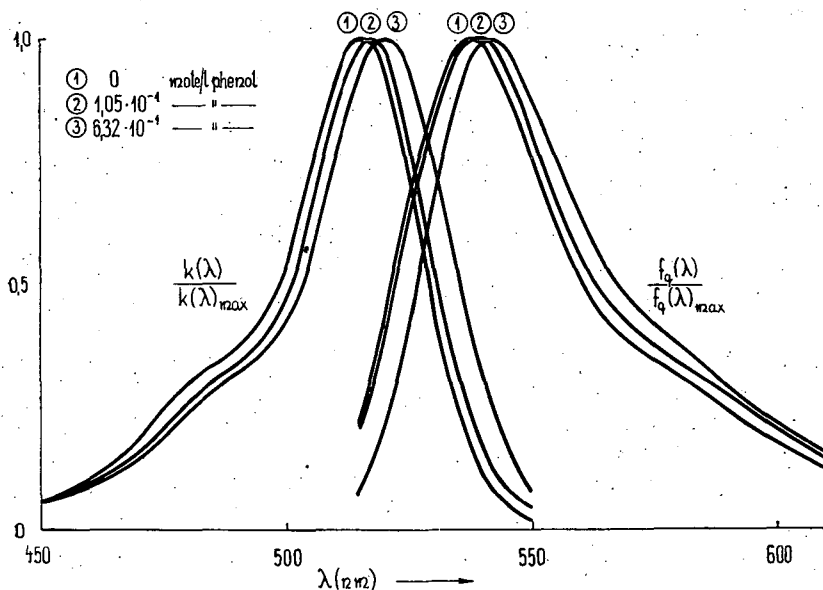


Fig. 1

quenched solution ② and those of the highest concentration of quencher ③ are shown for the quenching with phenol. The shift of the maxima between curves ① and ③ amounts to 5 nm for phenol and to 7 nm for pyrocatechine. The absorption coefficients  $k(\lambda)_{\max}$ , corresponding to the maxima of the absorption spectra, showed no systematical changes, varying near a mean value, practically independently of the concentration of quencher. An increase in concentration of the quencher did not cause significant changes in the shape of the absorption spectra but showed a strong influence on the luminescence yield of the system. In Fig. 2 the

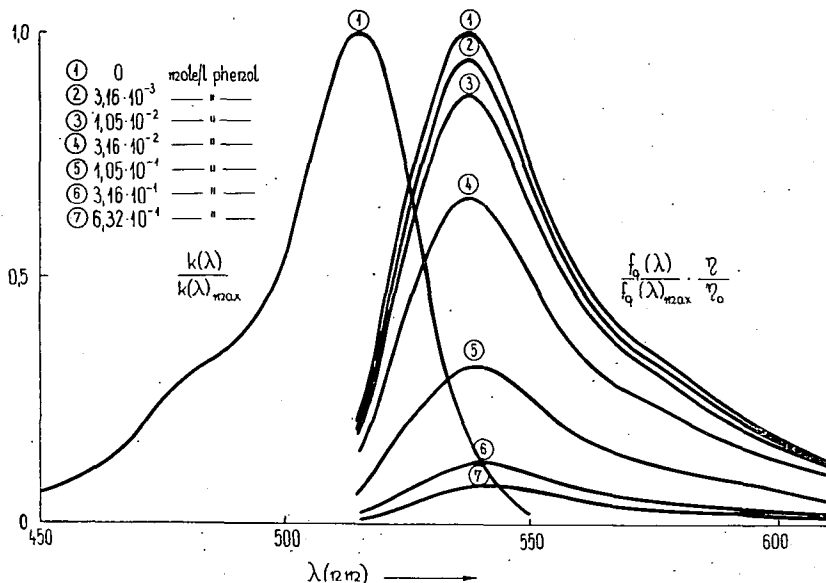


Fig. 2

functions  $f_q(\lambda)/f_q(\lambda)_{\max} \cdot \eta/\eta_0$  for solutions quenched with phenol are plotted besides the absorption spectrum of the unquenched solution. It can be seen that along with the increase of the phenol concentration by two orders of magnitude, the relative values of the maxima of the luminescence spectra decreased from 1.0 to 0.08.

On the basis of our measurements of the relative yield  $\eta/\eta_0$ , the quenchers examined are to be arranged in the following order with respect to increasing quenching effect KI, phenol, pyrocatechine. This is in good agreement with earlier results [4, 16].

The quenching constant  $K$  calculated with Eq. (1) on the base of our results is given in Table II.

It can be seen from Table II that there is a very good agreement between the results obtained with different quencher concentrations for quenching with phenol. The results show also a good agreement in the case of quenching with phenol except the both last data. The divergence in the values obtained for most strongly quenched solutions can be explained with the fact that intensity of luminescence was very strongly decreased in consequence of the strong quenching (see

Table II

$C(B_0)$ (mole/l)	KI	Pyrocatechine	$C(B_0)$ (mole/l)	Fenol
	$K \cdot 10^{-2}$ (mole/l)			$K \cdot 10^{-2}$ (mole/l)
$3 \cdot 10^{-3}$	42,8	2,91	$3,16 \cdot 10^{-3}$	5,02
$1 \cdot 10^{-2}$	23,3	3,25	$1,05 \cdot 10^{-2}$	5,39
$3 \cdot 10^{-2}$	29,4	3,21	$3,16 \cdot 10^{-2}$	5,66
$1 \cdot 10^{-1}$	28,2	2,67	$1,05 \cdot 10^{-1}$	4,93
$3 \cdot 10^{-1}$	22,0	1,76	$3,16 \cdot 10^{-1}$	4,56
$6 \cdot 10^{-1}$	17,4	0,693	$6,32 \cdot 10^{-1}$	5,09

Fig. 2), and the measurement of low luminescence intensities always involves great experimental errors. The results for quenching with KI do not present such a good agreement, though they do not show as great divergences as those of KATHEDER [3].

The mean values of  $K$  for the three quenchers listed in Table II, as well as the half-value concentrations determined from the experimental data are presented in Table III. It can be seen that a very good agreement between the quenching constant  $K$  and the corresponding half-value concentration can be found for all the three quenchers. (It should be noted that in determining the mean value of  $K$  for solutions containing pyrocatechine the two most divergent data have not been taken into account.) The obtained values of  $K$  are in good agreement with those of KATHEDER for KI and phenol ( $2,6 \cdot 10^{-1}$  and  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mole/l respectively). This agreement and the substantially less deviations of  $K$  from the mean values are a proof of the reliability and accuracy of our experimental results.

With the use of the mean values of  $K$  given in Table III and Eq. (1), theoretical curves for the dependence on quencher concentration of the relative yield  $\eta/\eta_0$  were calculated. The calculated curves are plotted with full lines, measured values with points in Fig. 3. It can be seen that Eq. (1) can be very well used for describing quenching with phenol and pyrocatechine, whereas for KI considerable deviations between calculated and measured data can be found. This divergence, which is most

Table III

Quencher	$K \cdot 10^2$ (mole/l)	Half-value concentration $\cdot 10^2$ (mole/l)
KI	27,2	25,0
Phenol	5,11	5,3
Pyrocatechine	3,01	3,2

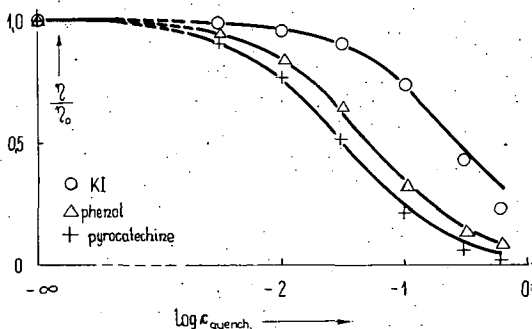


Fig. 3

Table IV

C(B <sub>0</sub> ) (mole/l)	Quencher				C(B <sub>0</sub> ) (mole/l)	Quencher	
	KI		Pirocatechine			Fenol	
	T* (°K)	η/η <sub>0</sub> (%)	T* (°K)	η/η <sub>0</sub> (%)		T* (°K)	η/η <sub>0</sub> (%)
0	333	100	333	100	0	333	100
3·10 <sup>-3</sup>	339	99,3	374	90,7	3·16·10 <sup>-3</sup>	351	94,1
1·10 <sup>-2</sup>	344	95,9	396	76,5	1·05·10 <sup>-2</sup>	357	83,7
3·10 <sup>-2</sup>	347	90,8	420	51,7	3·16·10 <sup>-2</sup>	363	64,2
1·10 <sup>-1</sup>	351	73,8	—	—	1·05·10 <sup>-1</sup>	372	31,9
3·10 <sup>-1</sup>	355	42,3	—	—	3·16·10 <sup>-1</sup>	379	12,6
6·10 <sup>-1</sup>	361	22,5	—	—	6·32·10 <sup>-1</sup>	386	7,5

important at higher quencher concentrations, is probably due to the circumstance that the quenching mechanism involved in quenching with KI is different from that taking place with both other quenchers. This divergence between theory and experiment is not sufficient to draw unambiguous conclusions concerning the quenching mechanism, as for less concentrations of quencher the agreement is satisfactory even with solutions quenched by KI.

In addition, further calculations were made which the use of Eq. (2) giving

the connection between absorption and emission spectra. A sequence of straight lines, like that partly shown in Fig. 4 for the quenching with phenol, was obtained KI and pyrocatechine, too.

The values of  $T^*$  calculated from the slope of the straights are given in Table IV.

The same table contains the experimental values of  $\eta$ , shown in Fig. 3. It can be seen from the table, that the effective temperature  $T^*$  of the excited molecules is higher by  $\Delta T = 37^\circ$  than the temperature of the solution. This  $\Delta T$  difference in the temperature increases with increased quenching. The values of  $T^*$  versus  $\lg c_{\text{quencher}}$  are plotted in Fig. 5 for the three quenchers examined. On comparison of Fig. 3 and Fig. 5 it can be seen that the values of  $T^*$  are much

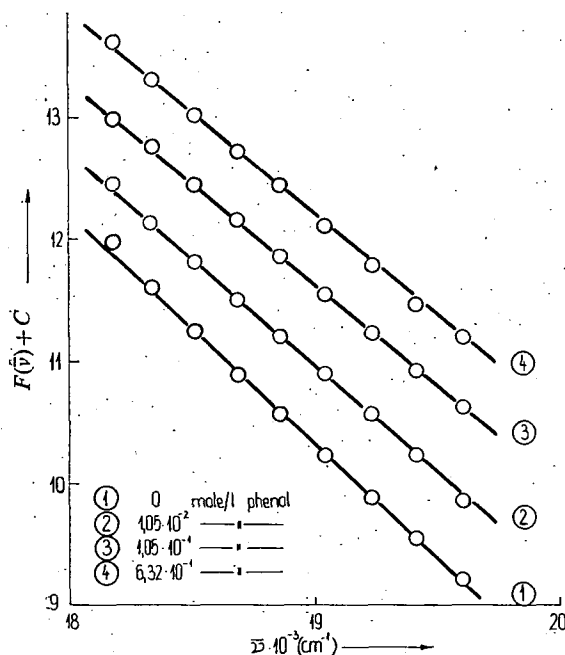


Fig. 4

higher in the case of pyrocatechine which has a stronger quenching effect, as e. g. for KI. The increase in the effective temperature  $T^*$  with increasing quencher concentration can be interpreted on the base of the circumstance [17] that, since the mean life-time  $\tau$  of the excited state of the molecules decreases with increasing quenching, they can only emit part of the absorbed energy. The remaining energy gives rise to the temperature  $T^*$  (see also [18]).

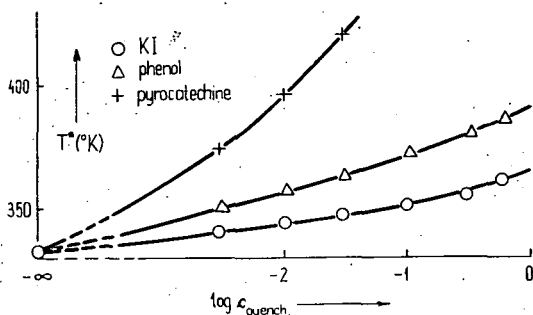


Fig. 5

In order to clear up more precisely the quenching mechanism, we determined also the mean life-time of the fluorescence of our solutions. The experimental equipment and the method of measurement have been published earlier [19]. The mean life-times  $\tau$  determined for three concentrations of KI showed a remarkable decrease with the increase of the quenching. This is in good agreement with earlier literature data and indicates a dynamical quenching mechanism. With solutions quenched by phenol and pyrocatechine the decrease is markedly less than what could be expected on the basis of the increase in concentration of the quenchers. This indicates different quenching mechanism. The quotient of the relative changes in life-time,  $\tau/\tau_0$ , and in the relative yield values,  $\eta/\eta_0$ , is 0,86 for KI, 0,92 for phenol and 1.11 for pyrocatechine.

### Conclusions

a) In solutions quenched by KI shape and position of the absorption and luminescence spectra were not changed by the quencher; some divergences between the measured data and those calculated with KATHER's formula were found; the life-time decreased proportionally to the relative yield, in agreement with numerous data in literature concerning the quenching effect of KI in other systems. From these it follows that the quenching in this system can be interpreted with a dynamic mechanism.

b) The quenching mechanism for the other systems studied is not so easily explained. The shift of the maxima of the spectra towards longer waves as well as the fact that KATHER's formula, based on the supposition of chemical interactions, can be well used to describe the dependence of the relative yield on concentration, prove that static effects are involved in the quenching process. The decrease of the life-time with increasing quencher concentration and the changes in the „local temperature”  $T^*$  of the micro-environment including the excited molecule and solvent molecules, obtained from STEPANOV's formula, indicate that the quenching can also be considered as a dynamic one. The simultaneous presence of both effects of different kind supports FÖRSTER's considerations [2] concerning the quenching of photoluminescence with organic substances. According to this opinion, purely static quenching cannot occur in such systems, but in some cases it can prevail over the dynamic quenching.

c) The good agreement between the quenching constant  $K$  and the corresponding half-value concentrations indicates that the static quenching mechanism predominates in the systems quenched with phenol and pyrocatechine.

d) STEPANOV's formula describing the connection between the absorption and luminescence spectra can be well used in the case of the systems examined. The calculated effective temperatures  $T^*$  seem to be correlated with the decrease in the mean life-time of the excited molecules with increasing concentration as well as with the quenching mechanism.

\* \* \*

The authors are indebted to sincere thanks to Prof. A. BUDÓ, Director of the Institute of Experimental Physics, and to Professors L. SZALAY and I. KETSKEMÉTY, for valuable help during the course the work.

### References

- [1] Stern, O., H. Volmer: *Physik. Z.* **20**, 183, 1919.
- [2] Förster, Th.: *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951).
- [3] Katheder, F.: *Kolloid. Z.* **92**, 299, 1940.
- [4] Kortüm, G.: *Z. Phys. Chem. Abt. B* **40**, 431, 1938.
- [5] Weiss, I., A. Fischgold: *Z. Phys. Chem. Abt. B* **32**, 135, 1936.
- [6] Stepanov, B. I.: *Dokl. Akad. Nauk USSR* **112**, 839, 1957; *Soviet Physics Doklady* **2**, 81, 1957.
- [7] Stepanov, B. I.: *Izv. Akad. Nauk USSR* **22**, 1367, 1958; *Bull. Physics Series USSR* **22**, 1357, 1958.
- [8] Alencev, M. N.: *Opt. i Spektr.* **4**, 690, 1958.
- [9] Hevesi, J., I. Ketskéméty, L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **11**, 81, 1965.
- [10] Mátrai, T.: *Gyakorlati spektroszkópia* (Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1963.).
- [11] Ketskéméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **7**, 17, 1961.
- [12] Ketskéméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **7**, 88, 1961.
- [13] Budó, A., I. Ketskéméty: *Acta Phys. Hung.* **7**, 205, 1957; *ibid.* **14**, 167, 1962.
- [14] Budó, A., J. Dombi, R. Horvai: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **3**, 3, 1957.
- [15] Hevesi, J.: Thesis, Szeged, 1965; *Acta Phys. et Chem. Szeged* **8**, 16, 1962.
- [16] Weber, K., Ml. Savić: *Z. für Phys. Chem.* **24**, 68, 1934.
- [17] Hevesi, J., L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **8**, 103, 1962.
- [18] Jablonski, A.: *Acta Phys. Polon.* **26**, 427, 1964.
- [19] Gáti, L., I. Szalma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **14**, 3, 1968.

### ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

Е. Балинт, Я. Хевеши

Исследовалось теория тушения по Катедере, а также рассмотрелось данное Степановым соотношение применения в случаях водных растворов, тушенных посторонними веществами. Вычисление значения относительного выхода с использованием константа тушения показывает хорошие совпадения с экспериментальными данными. Эффективная температура возбужденных молекул более высокая, чем экспериментальная температура и она зависит от концентрации тушителя. По данным установлено что механизм тушения в случае применения КЖ имеет полностью динамичный, а в случае же применения других тушителей смешанный характер.

# THE EFFECT OF ALCOHOL VAPOURS ON SLOW CHANGES OF SURFACE CONDUCTIVITY OF GERMANIUM

By S. KOC

Czechoslovak Academy of Sciences, Institute of Solid State Physics, Prague

and

A. SÜLI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received May 8, 1968)

A study was made on slow relaxation effects produced by an external d. c. electric field on the oxidized germanium surface at different pressures of ethyl alcohol vapours and the activation energy of the controlling process was determined from the temperature dependence of these slow effects. A decrease in activation energy from 0,46 eV to 0,08 eV was found as the pressure of the alcohol vapour increased from 4 mm Hg to 24 mm Hg.

## Introduction

One of the authors (S. K.) found [1, 2, 3] that the slow changes in the surface conductivity of germanium samples due to the abrupt changes in the external d. c. electric field can be described by the following empirical relation

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{0,6}, \quad (1)$$

where  $\Delta\sigma_0$  means the initial change in surface conductivity at exposure of the sample to the influence of the external electric field, and  $\tau$  is a constant independent from the value and polarity of the external field, but varying with the ambient and the temperature of the sample.

The temperature dependence of the time constant  $\tau$  can be expressed [1, 4, 5, 6] as follows:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{kT}, \quad (2)$$

where  $\Delta E$  means the activation energy of the process controlling the slow effects.

## Experimental arrangement

The apparatus used for our measurements, shown in Fig. 1, consisted of the fundamental part of the apparatus described in [1, 2]. Each p-type germanium sample of 12  $\Omega$ cm resistivity, and about 15 mm  $\times$  5 mm  $\times$  0,45 mm in size, was supplied

with four Au contacts. The two end contacts were used for feeding the sample with direct current of constant intensity, and the two intermediate contacts served as potential probes for compensation of the voltage drop along the sample. The constant d. c. voltage  $U_c$  being subtracted from the potential difference between the intermediate contacts, the resulting signal was automatically recorded by an instrument with large input resistance.

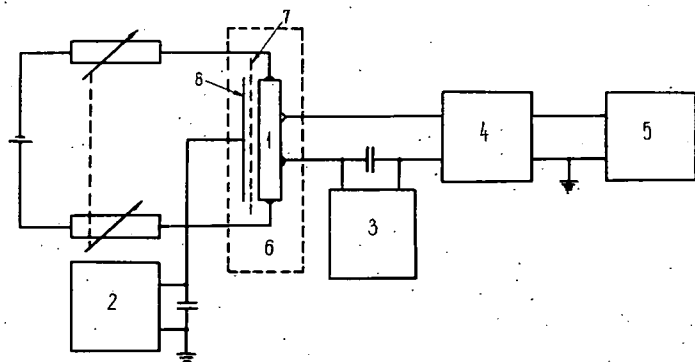


Fig. 1. Experimental arrangement. 1 Ge sample, 2 d. c. voltage 0—300 V supply, 3 compensating voltage  $U_c$  supply, 4 d. c. amplifier with high input resistance, 5 recorder, 6 vessel filled with alcohol vapour and kept at constant temperature, 7 Mylar strip, 8 field electrode

The d. c. electric field was applied to a metal electrode insulated from the surface of the germanium sample by a Mylar strip of  $10\ \mu$  thickness.

The sample was etched in a mixture of HF and  $\text{HNO}_3$  (1:1) and rinsed in distilled water, then subjected to oxidation for half an hour in a furnace containing air of atmospheric pressure at  $100^\circ\text{C}$ .

For the measurements the sample was placed in a container filled with alcohol vapour and kept at constant temperature by means of a thermostat.

The container having been evacuated by means of an oil diffusion pump, was filled with alcohol vapours of different pressures. The measurements were performed after the equilibrium had been established.

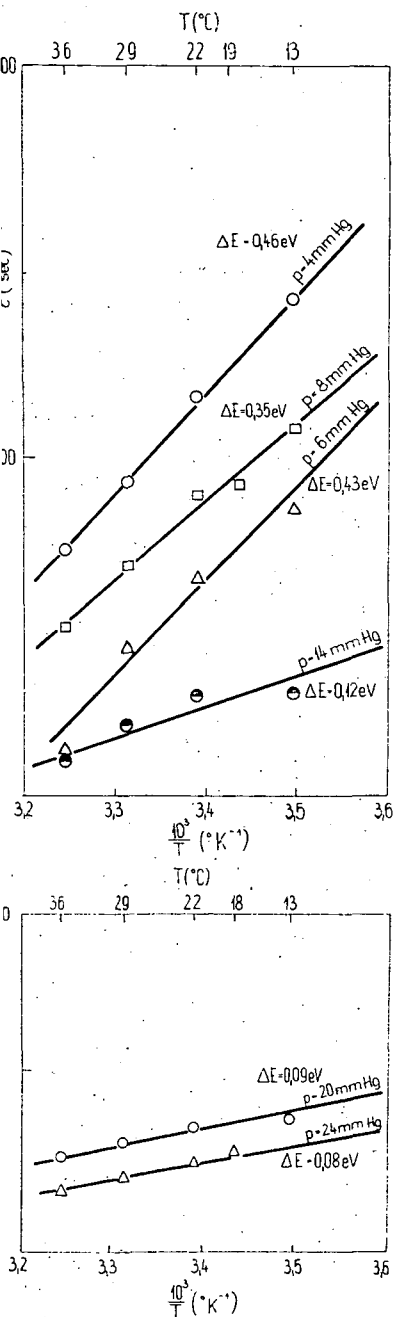
### Experimental results

The slow changes in the surface conductivity of the germanium sample following the switching on and off of the external d. c. electric field applied to the metal electrode, were recorded for constant pressures of ethyl alcohol vapour at different temperatures (ranging from  $13^\circ\text{C}$  to  $36^\circ\text{C}$ ). Such measurements were made with various pressures of alcohol vapour (from 4 mm Hg to 24 mm Hg).

In all cases the slow relaxation curves of the surface conductivity of germanium were in good agreement with relation (1), therefore the time constant  $\tau$  could be determined on the base of this equation.

In studying the effect of the alcohol pressure on the slow changes of the surface conductivity a decrease of the time constant  $\tau$  with increasing pressure of the alcohol





vapour was found. This effect resembles that described in [4, 5, 6] for the case of ambients containing water vapours.

The temperature dependence of the time constant  $\tau$  at different pressures of alcohol vapours was investigated in detail. It was found that equation (2) can be used for describing the connection between  $\tau$  and  $T$  in the case of alcohol vapours, too. As shown in Figs. 2a and 2b, the points of measurements fit to the straight lines within the accuracy of the measurements. Using the equation (2), the activation energy  $\Delta E$  for the slow surface conductivity changes of germanium can be determined from the slopes of the characteristics on Figs. 2a and 2b. The activation energies obtained in this way as a function of the pressure of alcohol vapour are shown in Fig. 3. The figure shows a decreasing dependence of activation energy on pressure, similar to the case of water vapours found by one of the authors (S. K.) [5]. Remarkably the activation energy does not approach zero even at 24 mm Hg.

### Conclusions

It can be concluded from the results of our measurements that the time constant  $\tau$  and the activation energy  $\Delta E$  of the slow changes in the

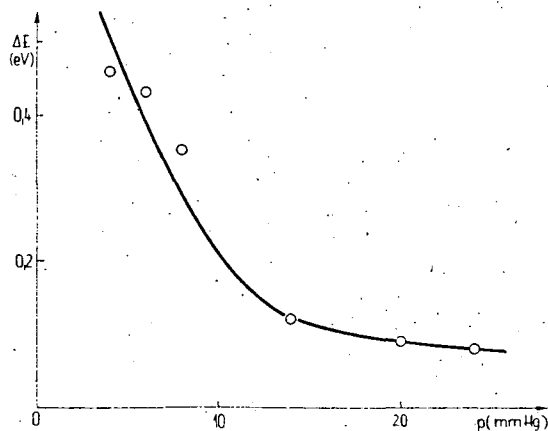


Fig. 2a, b. Temperature dependence of time constant  $\tau$

Fig. 3. The dependence of  $\Delta E$ , the activation energy for slow surface conductivity changes in germanium vs pressure of ethyl alcohol vapour

surface conductivity of germanium vary with the reversible adsorption of alcohol vapours as well, as in the case of water vapours. The results obtained can be explained on the basis of DORDA's theoretical work [7] according to which there are two processes governing the slow relaxations: the diffusion and the tunnel mechanism involved in the charge transport between the surface of germanium and the oxide layer, the first of which shows a strong temperature dependence, whereas the second is independent from the temperature. The first mechanism prevails in vacuum and at lower pressures, the second becoming predominant at higher pressures.

The activation energy belonging to vacuum, estimated from the curve of Fig. 3 seems to be lower than that found by both KOC [5] and PILKUHN [4] (0,79 eV) on samples with thick oxide layers, probably in consequence of the thinner oxide layer produced by the relatively shorter time of oxidation (half an hour) used in our experiments.

\* \* \*

One of the authors (A. S.) is indebted to Prof. A. BUDÓ, the director of the Institute of Experimental Physics, Szeged for his kind interest, to the Hungarian Academy of Sciences for the grant and to the Czechoslovak Academy of Sciences for rendering possible to perform the above measurements in the laboratory of Institute of Solid State Physics.

#### References

- [1] Koc, S.: Czech. J. Phys. **B11**, 193 (1961).
- [2] Koc, S.: phys. stat. sol. **2**, 1304 (1962).
- [3] Koc, S.: Czech. J. Phys. **B11**, 297 (1961).
- [4] Pilkuhn, M. H.: J. Appl. Phys. **34**, 3302 (1963).
- [5] Koc, S.: Appl. Phys. Letters **4**, 151 (1964).
- [6] Dorda, G., J. Vrba: Surf. Sci. **6**, 369 (1967).
- [7] Dorda, G.: Czech. J. Phys. **B15**, 581 (1965).

#### ВЛИЯНИЕ СПИРТОВЫХ ПАР НА МЕДЛЕННУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГЕРМАНИЯ

С. Коч, А. Шюли

Исследовались медленные поверхностные эффекты релаксации на поверхностях окисленного германия, созданные внешним прямонапряжённым электрическим полем при различных давлениях этиловой пары. Энергия активации была определена в зависимости от температуры медленных эффектов. Наблюдалось понижение энергии активации с 0,46 эв на 0,08 эв, когда давление спиртовой пары повышалось с 4 тора на 24 тора.

# ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE INHIBITION OF THE CORROSION OF IRON AND STEEL IN METAL-HYDROGEN SULPHIDE-WATER TERNARY SYSTEMS. I

## Investigation of the applicability of passivator-type inhibitors

By A. RAUSCHER, L. HACKL, J. HORVÁTH and F. MÁRTA

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received May 10, 1968)

The application of corrosion inhibitors in the petroleum industry is frequently necessary due to the corrosive nature of the water and gases associated with the hydrocarbons. The electrochemical corrosion in sour wells is caused primarily by the presence of  $H_2S$  and is accelerated by  $CO_2$ , organic acids, haloid ions and oxygen. The  $H_2S$  is produced mainly by sulphate-reducing microorganisms. The aim of this paper is to evaluate, on the basis of laboratory experiments, the applicability of chromates as passivator-type corrosion inhibitors in aqueous systems containing  $H_2S$ . Experimental results obtained by intermittent galvanostatic polarization suggest that, since in the presence of  $H_2S$  passivity is impossible, chromates should be added in concentrations high enough to oxidize  $H_2S$  and iron sulphides completely.

### *Interpretation of the inhibiting effect of chromates on the basis of potential/pH equilibrium diagrams*

The applicability of different types of corrosion inhibitors depends mainly on the products of the interaction of the metal, of the corroding medium and of the inhibitor and also on the driving force of the corrosion reaction. The role of the above factors can be analysed theoretically on the basis of potential/pH equilibrium diagrams as shown by POURBAIX [1] for iron and several oxidizing agents. The problem of inhibition by oxidants can be analysed in a similar manner for systems containing  $H_2S$  and metal sulphides. Calculations necessary for the construction of the potential/pH diagram of the  $Fe-S-H_2O$  ternary systems are based on the general formulae developed by POURBAIX *et al.* [2, 3]. All standard free energy values used for the calculation were obtained from LATIMER [4]. Equations are written in the direction of reduction. Potentials throughout are given in volt, on normal hydrogen scale. Diagrams are calculated for 25°C. Domains of the thermodynamic stability of iron sulphides are based on the following equations:

1.  $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$   
 $\varepsilon = -0,441 - 0,0295 \log a_{Fe^{++}}$
2.  $FeS + 2H^+ + 2e^- = Fe + H_2S$   
 $\varepsilon = -0,334 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{H_2S}$
3.  $FeS + H^+ + 2e^- = Fe + HS^-$   
 $\varepsilon = -0,564 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{HS^-}$

4.  $\text{FeS} + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$   
 $\varepsilon = -0,970 - 0,0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$
5.  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{H}^+$   
 $\log K = -3,7$   
 $\log a_{\text{Fe}^{2+}} = 3,7 - 2 \text{ pH} - \log a_{\text{H}_2\text{S}}$
6.  $\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$   
 $\varepsilon = -0,187 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{H}_2\text{S}}$
7.  $\text{FeS}_2 + 2e^- + \text{H}^+ = \text{FeS} + \text{HS}^-$   
 $\varepsilon = -0,423 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{HS}^-}$
8.  $\text{FeS}_2 + 2e^- = \text{FeS} + \text{S}^{2-}$   
 $\varepsilon = -0,837 - 0,0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$
9.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}^+ + 30e^- = 2\text{FeS}_2 + 19\text{H}_2\text{O}$   
 $\varepsilon = 0,390 - 0,0748 \text{ pH} + 0,0078 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$
10.  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$   
 $\varepsilon = -0,140 - 0,118 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$

The potential/pH equilibrium diagram shown on Fig. 1 was constructed considering unit activities for  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  and  $\text{S}^{2-}$ . From the above equations it follows that parallel with the decrease in the hydrogen sulphide content the domain of thermodynamic stability of iron sulphides gradually diminishes. More detailed diagrams for iron sulphides have been given by BOUET and BRENET [5]. Simple potential/pH equilibrium diagrams for FeS and other metal sulphides can be found in a paper of HORVÁTH and NOVÁK [6].

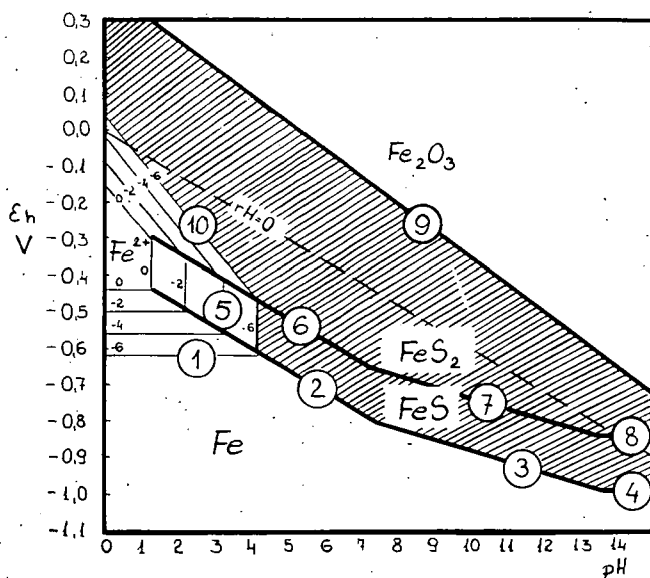


Fig. 1. Potential/pH equilibrium diagram of the Fe-S-H<sub>2</sub>O ternary system. Hatched area represents the stability domain of FeS and FeS<sub>2</sub>.

Encircled numbers in Fig. 1 refer to the equations given above. Concerning the driving force of the corrosion reaction it can be established, that if the cathodic reaction consists in the evolution of hydrogen, the driving force is the difference between the equilibrium potentials of the  $\text{Fe}/\text{FeS}/\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{H}^+/\text{H}_2$  electrodes.

Considering the potential/pH equilibrium diagram of the  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  binary system, POURBAIX [1] concluded that in aqueous solutions containing no activators (e. g. chlorides), passivation of iron is theoretically possible by an oxidizing inhibitor which has a more positive oxidation-reduction potential than the Flade potential of iron. The inhibiting efficiency of an oxidant depends also on the products of its reduction. Superimposing the equilibrium diagrams of the  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}$  binary systems (Fig. 2) it can be established that chromates and dichromates may

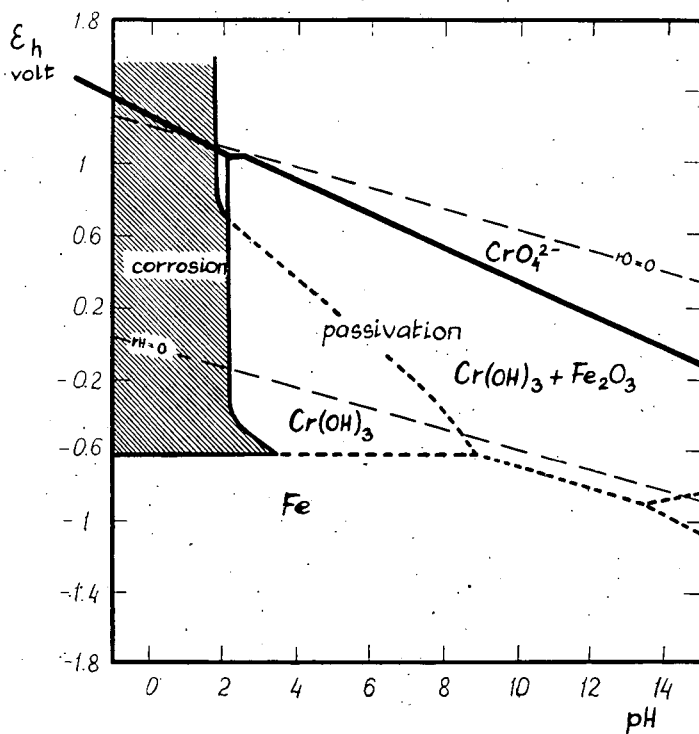


Fig. 2. Theoretical domains of corrosion, immunity and passivation of iron in the presence of  $10^{-2}$  mol/l chromate inhibitor (according to Pourbaix).

be reduced by the parallel oxidation of iron to some hydrated oxide of trivalent chromium. The presence of chromium in the passivating film has been detected by radioactive tracer method by HACKERMAN [7] and BRASHER [8]. Fig. 2, constructed by POURBAIX [1] indicates the theoretical possibilities of the passivation of iron by chromates. The heavy line represents oxidation-reduction potentials below which the reduction of hexavalent chromium ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  in

solutions of 0.01 M/l) is possible, producing ions or compounds of trivalent chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). The unhatched area in Fig. 2 represents the theoretical domains of immunity and passivity of iron in the presence of chromates.

Theoretical kinetic considerations and the dependence of the electrode potential of the passive metal on the protective nature of the passivating film are shown in Fig. 3. The heavy continuous curve represents the typical passivation charac-

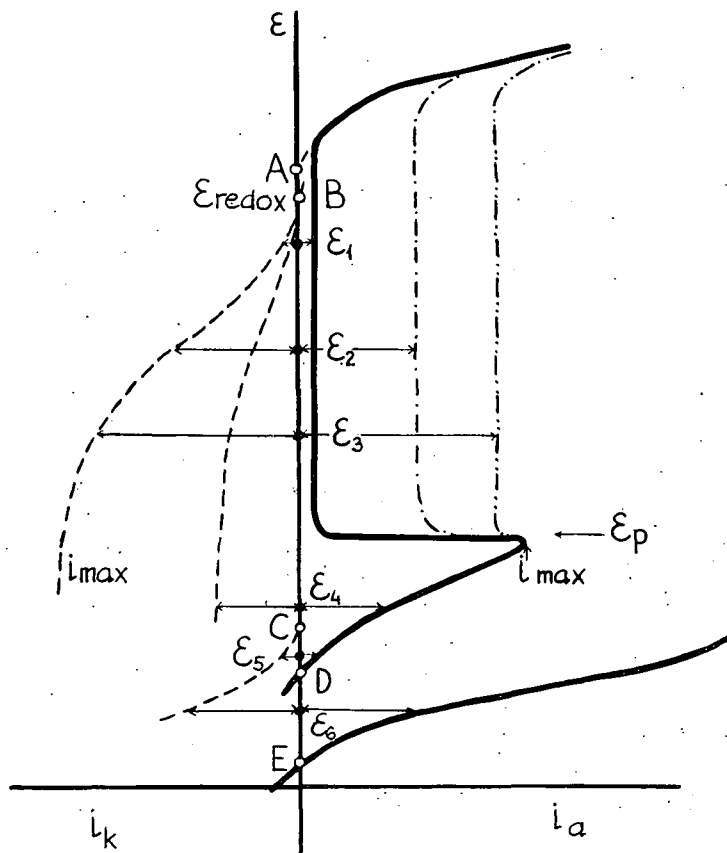
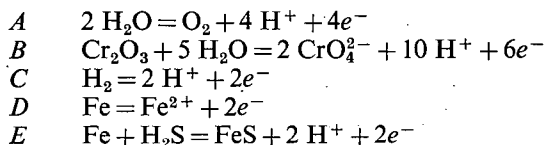


Fig. 3. Schematic diagram of the electrode potential — current density relationships favourable for passivation and active dissolution of iron in the presence of an oxidizing inhibitor and hydrogen sulphide, respectively

teristics of iron in aqueous solutions. Detailed kinetic interpretation has been given by VETTER [9]. If the passivating film provides an effective barrier against the anodic dissolution of the metal, *i. e.*  $i_a$  is very low, the potential of the passive metal is nearly equal to the oxidation-reduction potential of the oxidant ( $\epsilon_1 \cong \epsilon_{redox}$ ). Since under steady-state conditions  $i_a = i_k$ , at this potential the rate of cathodic reduction of the oxidizing agent is also very low. As the protective value of the passivating film decreases, the potential of the passive metal shifts to less positive values ( $\epsilon_2$  and  $\epsilon_3$ ) parallel

with the increase of  $i_a$  and  $i_k$ . If the reduction rate of the oxidizing agent is lower than  $i_{max}$ , the maximal current density necessary to reach  $\epsilon_p$ , passivation of iron cannot take place, on the contrary, the dissolution rate of the metal is considerably higher, than in the absence of the oxidant. The corresponding corrosion potentials in Fig. 3 are  $\epsilon_4$  and  $\epsilon_5$ , respectively. In the presence of  $H_2S$  the primary corrosion product is  $FeS$ . This corrosion product, especially in acidic and neutral media, cannot provide a barrier against anodic dissolution, on the contrary,  $HS^-$  ions stimulate corrosion, probably by a mechanism described by JOFA *et al.* [10]. Corrosion potential in the presence of  $H_2S$  is represented by  $\epsilon_6$ . Along the potential axis of Fig. 3 we have indicated the points *A*, *B*, *C*, *D*, *E* which, deduced from the equilibrium potential/pH diagram relative to the  $Fe-H_2O$ ,  $Cr-H_2O$  binary systems [3] and the  $Fe-S-H_2O$  ternary system [11], respectively, represent the circumstances of equilibrium of the following electrochemical reactions:



### Experimental results and discussion

Experiments have been carried out by stationary galvanostatic and intermittent galvanostatic polarization. Experimental technique has been discussed previously [12]. Theoretical bases of the method of intermittent galvanostatic polarization have been described by LANGE, NAGEL *et al.* [13, 14]. In our experiments the stock solution contained 5%  $Na_2SO_4$  to which  $K_2CrO_4$  was added in different quantities. Saturation with  $H_2S$  was carried out by bubbling  $H_2S$  gas through the solution, previously deaerated with nitrogen. Electrodes were made of electrolytic iron. Cylindrical surface area was about  $2 \text{ cm}^2$ . Prior to the experiments electrode surfaces were polished with different grades of emery paper, degreased with acetone and etched at room temperature in a solution containing 20%  $HNO_3$  and 5%  $HF$ .

Characteristic polarization diagrams obtained under different experimental conditions are shown in Figs. 4., 5., 6. and 7.

Curves of Fig. 4 were obtained by stationary galvanostatic polarization. Curve 1 shows that in the case of anodic polarization the electrode potential-current density relationships are characteristic to the normal dissolution kinetics of the metal up to  $i_{max}$ , the critical current density necessary for passivation. Corrosion potential corresponding to curves 1 and 1' in Fig. 4 is representative for  $\epsilon_4$  on the schematic diagram of Fig. 3. At higher current densities equal or higher than  $i_{max}$  the potential of the specimen shifts rapidly towards the transpassive region. This represents the case when the concentration of the inhibitor is insufficient. It is seen, that if  $i_{corr} < i_{max}$ , passivation can not take place spontaneously. To achieve passivity the electrode should be polarized by a current density equal or higher than  $i_{max}$ , i. e. anodic protection should be applied (see anodic curve 1 in Fig. 4). If  $i_{corr} > i_{max}$  passivation takes place spontaneously. Corrosion potentials for curves 2, 2' and 3, 3' correspond to  $\epsilon_5$  and  $\epsilon_6$  in Fig. 3.

Changes in inhibitor efficiency with time were investigated by intermittent galvanostatic polarization. Fig. 5 was obtained under similar conditions as curves 1, 1' in Fig. 4. Prior to anodic polarization the electrode was treated cathodically for five minutes. Electrode potentials obtained during anodic polarization (upper

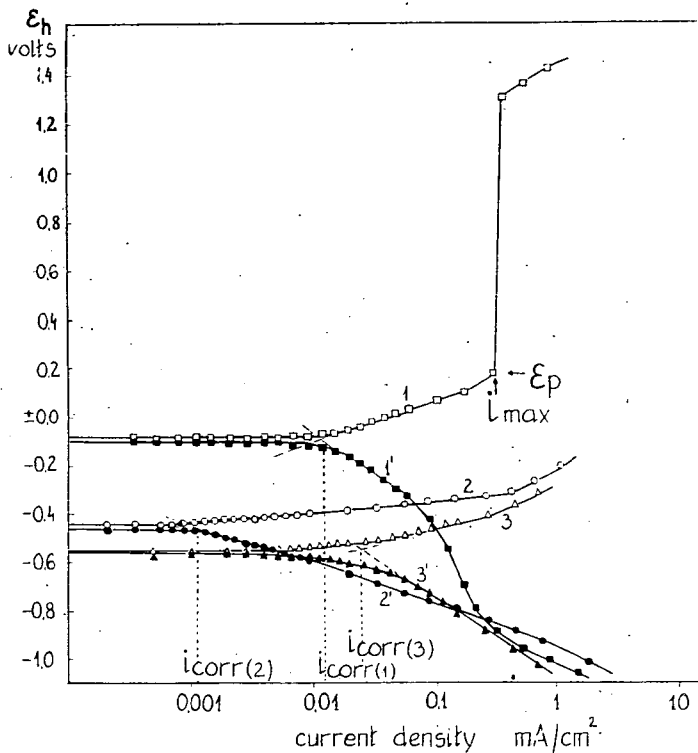


Fig. 4. Anodic and cathodic polarization curves obtained in the presence and absence of  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{S}$ .

1  $\square$ , 1'  $\blacksquare$  — 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $10^{-3}$  mol/l  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   
 2  $\circ$ , 2'  $\bullet$  5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soln. deaerated with  $\text{N}_2$  gas  
 3  $\triangle$ , 3'  $\blacktriangle$  5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soln. deaerated with  $\text{N}_2$  gas, saturated with  $\text{H}_2\text{S}$

boundary of the hatched area in Fig. 5) suggest that  $1 \text{ mA/cm}^2$  current density is higher than  $i_{\max}$  and is satisfactory for anodic protection in the case of insufficient inhibitor concentration. The potential stop obtained during the currentfree period can be identified with the  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  transformation in the Pourbaix-diagram of the  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  binary system. Also it corresponds to the corrosion potential of iron in the presence of  $\text{CrO}_4^{2-}$  (intersection point of the extrapolation of Tafel lines for curves 1, 1' in Fig. 4) the concentration of which is insufficient for spontaneous passivation of iron.

If the concentration of the oxidizing agent is sufficient for spontaneous passivation, i. e.  $i_{\text{corr}} > i_{\max}$ , in the case of anodic polarization started after cathodic treatment the electrode potential shifts rapidly towards the highly positive potential



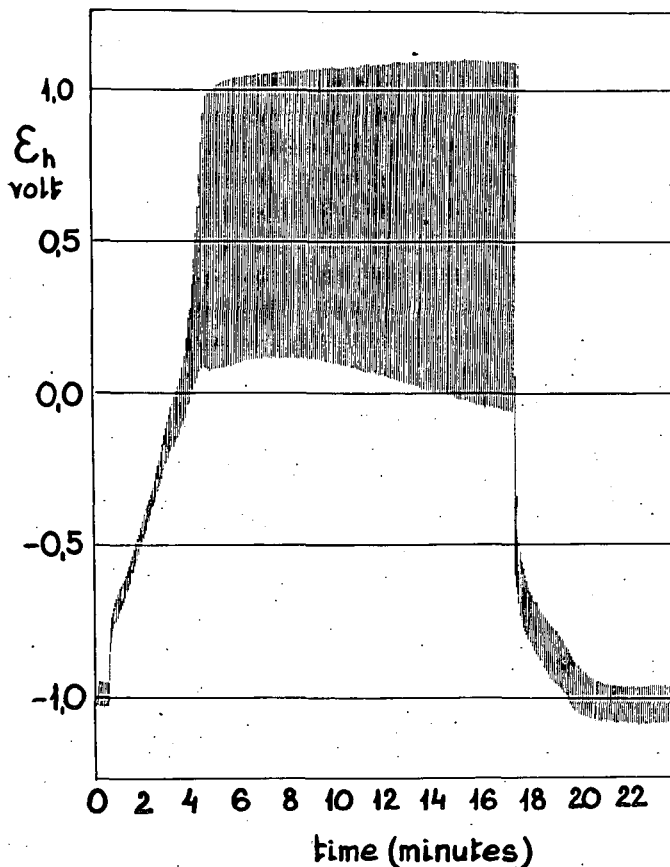


Fig. 5. Potential-time diagram obtained by intermittent galvanostatic polarization for iron in 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soln. in the presence of  $10^{-3}$  mol/l  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Current density  $1 \text{ mA/cm}^2$

region characteristic of transpassivity and even in the currentfree periods it does not fall back to the corrosion potential. This case is represented by Fig. 6.

Fig. 7 shows the decomposition of the passivating oxide or oxygen film in the presence of  $\text{H}_2\text{S}$ . In the initial period of the experiment the solution was saturated with  $\text{H}_2\text{S}$ . Simultaneously with the start of anodic polarization  $1.0 \text{ N K}_2\text{CrO}_4$  solution was added until  $\text{H}_2\text{S}$  was completely oxidized to sulphate and the electrode became passive. During this period the polarization potential of the electrode shifted rapidly towards the positive potential region. Considering equations 1—10 it should be assumed, that parallel with the decrease in the activity of hydrogen sulphide and its dissociation products sulphide layers are also eliminated by oxidation. Without the complete oxidation of surface sulphide layers passivation of the metal would not take place due to the defect structure of  $\text{FeS}$  and  $\text{FeS}_2$ . In the second period of the experiment the solution was saturated with hydrogen sulphide again, des-

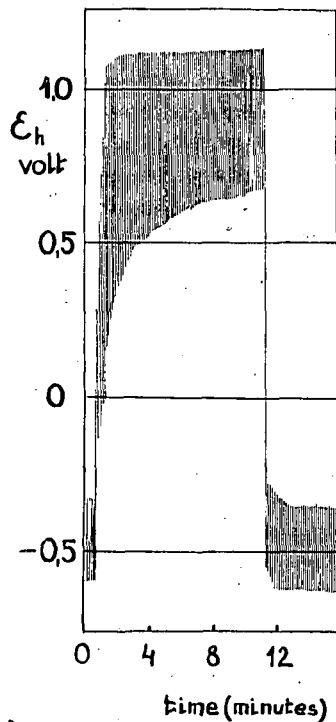


Fig. 6. Potential-time diagram for iron obtained by intermittent galvanostatic polarization, in 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soln +  $10^{-2}$  mol/l  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Current density  $1 \text{ mA/cm}^2$

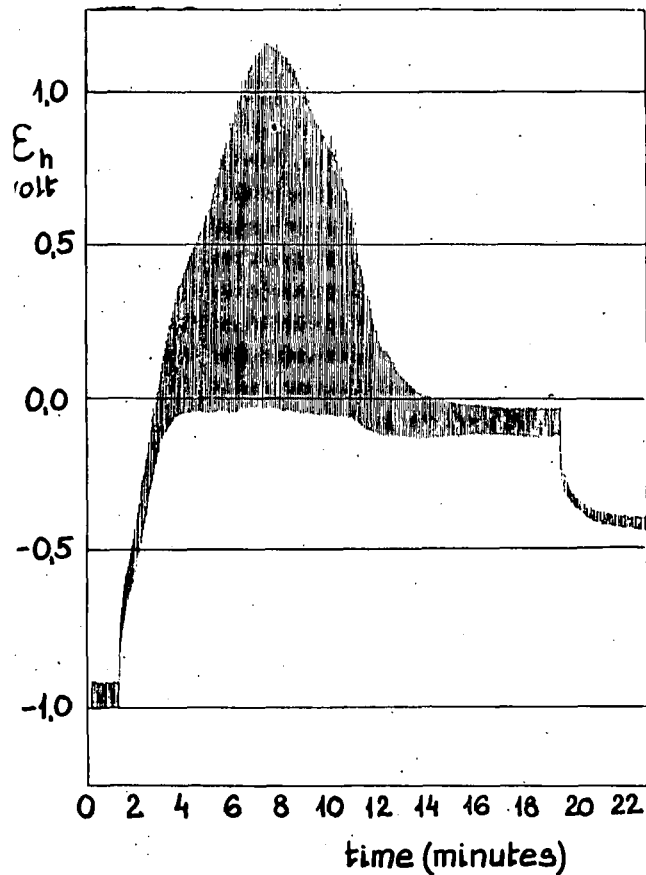


Fig. 7. Potential-time diagram for iron in 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soln. treated with  $\text{CrO}_4^{2-}$  inhibitor and saturated with  $\text{H}_2\text{S}$ . Current density  $1 \text{ mA/cm}^2$

troying passivity due to the formation of surface iron sulphides, the free energy of formation of the latter being more negative, than that of oxides [4]. For this reason the overvoltage of the anodic reaction decreases to low values, giving rise to rapid metal dissolution again. In Fig. 7 this effect is represented by the negative shift of polarization potentials after the positive maximum. During the final period of the experiment the potential arrest obtained during anodic polarization can be identified with the  $\text{FeS}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  equilibrium in Fig. 1. The possible relationship between the shift of electrode potentials towards the negative direction and the increase in the rate of anodic dissolution is shown in Fig. 3 by points corresponding to  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  and  $\varepsilon_3$ . The latter experiment was carried out to approach the conditions of inhibitor treatment encountered in practice.

### Conclusions

Experimental results suggest that intermittent galvanostatic polarization is a useful method for the evaluation of inhibitor efficiency, especially if efficiency changes with time.

Concerning the effectivity of chromate in aqueous media containing hydrogen sulphide, it can be established that it can be effective by oxidizing hydrogen sulphide and metal sulphides and then by passivating the metal. For permanent protection, however, the required concentration can be high depending on the quantity of hydrogen sulphide in the solution. This is in good agreement with the practical observations of BREGMAN [15] in the petroleum industry in the course of primary production and secondary recovery. Considering these disadvantages it can be concluded that in aqueous media containing hydrogen sulphide the application of other inhibitor-types — *e. g.* organic amines of the cationic type — taking advantage of the presence of hydrogen sulphide, would be more economical.

In subsequent papers the problems outlined above will be discussed on the basis of experimental results obtained by galvanostatic and potentiostatic methods.

### References

- [1] Pourbaix, M.: *Z. Elektrochem.* **62**, 670, (1958).
- [2] Delahay, P., Pourbaix, M., Van Rysselberghe, P.: *J. Chem. Educ.* **27**, 683, (1950).
- [3] Pourbaix, M.: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques* (Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963), pp 35—50.
- [4] Latimer, W. M.: *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in aqueous Solutions*. (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1959).
- [5] Bouet, J., Brenet, J. P.: *Corros. Sci.* **3**, 51, (1963).
- [6] Horváth, J. and Novák, I.: *Corros. Sci.* **4**, 159, (1964).
- [7] Hackerman, N. and Powers, R. A.: *J. Phys. Chem.*, **57**, 139, (1953).
- [8] Brasher, D. and Stove, E. R.: *Chem. and Ind. (Lond.)* 171, (1952).
- [9] Vetter, K. J.: *Elektrochemische Kinetik* (Springer-Verlag, Berlin, 1961), pp 602—641.
- [10] Jofa, Z. A., Batrakov, V. V., Cho-Ngok-Ba: *Electrochim. Acta*, **9**, 1945, (1964).
- [11] Horváth, J., Hackl, L.: *Corros. Sci.* **5**, 525, (1965).
- [12] Lange, E., Göhr, H.: *Thermodynamische Elektrochemie* (Hüthig Verlag, Heidelberg, 1962).
- [13] Lange, E., Ohse, R.: *Naturwissenschaften*, **45**, 437, (1958).
- [14] Nagel, K., Ohse, R., Lange, E.: *Z. Elektrochem.*, **61**, 765, (1957).
- [15] Bregman, J. I.: *Corrosion Inhibitors* (Macmillan, New York, 1963), pp 175—250.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИЦИИ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ В ТЕРНИРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛА-СЕРЫ-ВОДЫ

### I. О применении ингибиторов пассиваторного типа

*А. Раушер, Л. Хакл, Й. Хорват и Ф. Марта*

В нефтяной промышленности коррозионные ингибиторы часто приобретают широкое использование в силу коррозионной природы воды и газов сопровождающих углеводороды. В кислых колодцах коррозия электрохимического характера получается прежде всего вследствие присутствия  $H_2S$  и коррозия ускоряется под влиянием  $CO_2$ , органических кислот, галогидных ионов и кислорода. Сернистый водород часто образуется сульфат-редуцирующими микроорганизмами. Цель этой работы — на основе лабораторных данных оценивать возможности применения хроматов как коррозионных ингибиторов пассиваторного типа в водистых системах содержащих сероводород. Экспериментальные данные приобретены прерывной гальваностатичной поляризацией указывают что так как в присутствии  $H_2S$  пассивность невозможна, хроматы должны быть применены в концентрациях способных полностью окислять  $H_2S$  и металлические сульфиды.

## ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. V<sup>1</sup>

### Исследование превращений диоксана-1,3, 2-метилдиоксана-1,3 и 2,2-диметилдиоксана-1,3 на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники

Й. АПЙОК, М. БАРТОК, Р. А. КАРАХАНОВ<sup>2</sup> и К. КОВАЧ

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йожефа  
г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1968 г.)

Было исследовано каталитическое превращение некоторых диоксанов-1,3 на катализаторе Pt/T в присутствии водорода при 180—350 °С с использованием микрореакторной техники. Были исследованы скорость превращений и главные направления реакций. По легкости распада, диоксаны-1,3 могут быть расположены в следующий ряд: 2,2-диметил->2-метил->диоксан-1,3. Главными направлениями превращения, зависящими от структуры диоксанов являются: изомеризация в  $\beta$ -алкоксипропионовый альдегид в случае 2,2-диметилдиоксана-1,3 и в форматы у других 1,3-диоксанов и разные расщепления диоксанов. Из 2,2-диметилдиоксана-1,3 образуется  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид с выходом 50%. При высоких температурах первичные процессы сопровождаются вторичными реакциями.

Простой нефтехимический синтез 1,3-диоксанов (реакция Принса) обратил внимание на систематическое изучение химии этих соединений. В области каталитических превращений 1,3-диоксанов, только на кислых крекирующих катализаторах были значительные исследования. Цель этих превращений была, получить 1,3-диены. В промышленности таким путем синтезируется изопрен.

В литературе отсутствуют данные систематического изучения контактно-каталитических превращений 1,3-диоксанов на металлических катализаторах.

В этом сообщении мы хотим заниматься результатами, полученными при изучении каталитических превращений диоксана-1,3 и его 2-метил- и 2,2-диметил производных на катализаторе Pt/T: (Т: носитель термолит).

Исследования проводились с импульсным методом микрореакторной техники. Микрореактор, изготовленный из стекла непосредственно был вмонтирован в газхроматограф типа Willy Giede GCHF 18/2. Превращения диоксанов проводились в присутствии газа-носителя водорода при 180—350 °С.<sup>3</sup>

В экспериментальной работе были исследованы скорость разложений исходных диоксанов и главные направления превращений. Вторичные процессы

<sup>1</sup> Сообщение IV : Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).

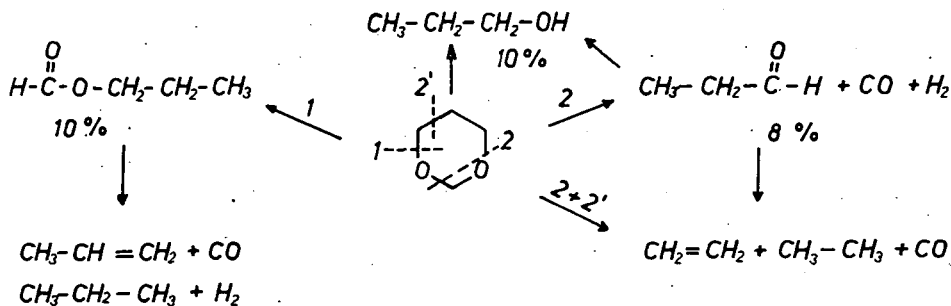
<sup>2</sup> Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва.

<sup>3</sup> Синтез исходных соединений см. в сообщении III [1], а получение и свойства катализатора Pt/T в [2].

не были изучены. Из экспериментальных данных изображенных на рис. 1. видно, что по легкости разложения диоксаны могут быть расположены в следующий ряд: 2,2-диметилдиоксан-1,3 > 2-метилдиоксан-1,3 > диоксан-1,3.

Данные хроматографического анализа позволили определить направления превращения диоксанов-1,3. На рис. 2-4. приведены типичные хроматограммы катализаторов изученных соединений.<sup>4</sup>

На основе экспериментальных данных, каталитические превращения изученных диоксанов можно представить следующими схемами:



Сравнивая данные рис. 5. (пропорция газообразных и жидких продуктов) с схемой, можно сделать вывод, что процессы параллельно происходят и сравнительно при низких температурах. Повидимому главным направлением

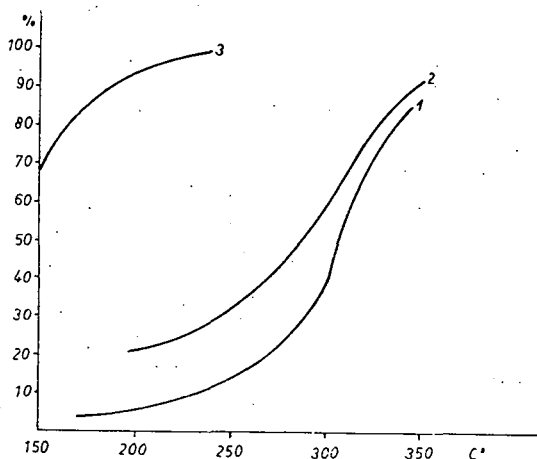


Рис. 1. Зависимость превращения диоксанов-1,3 на Pt/T от температуры  
1 диоксан-1,3, 2 2-метилдиоксан-1,3, 3 2,2-диметилдиоксан-1,3

<sup>4</sup> Экспериментальные условия: Рис. 2—3: катализатор Pt/T 1 мл; неподвижная фаза колонки длиной 1 м:  $\beta$ ,  $\beta'$ -оксидипропионитриловый эфир; температура термостата 70 °С; скорость газа-носителя водорода 60 мл/мин.; ток моста детектора 160 мА; предельное отклонение компензографа 2 мв; количество пробы 0,005 мл; Рис. 4: длина колонки 2 м; неподвижная фаза полипропиленгликоль-адипат; температура термостата 142 °С; предельное отклонение компензографа 8 мв.

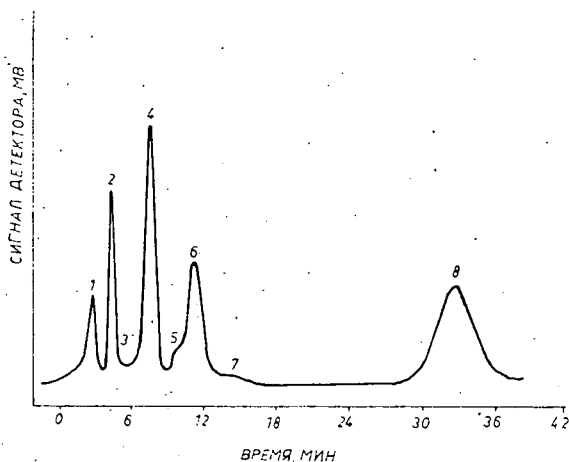


Рис. 2. Хроматограмма катализата, полученного из диоксана-1,3, на Pt/T в токе водорода при 320 °C

1 уксусный альдегид, 2 пропионовый альдегид, 3 метиловый и этиловый спирт, 4 пропилформиат, 5 не идентифицированный пик, 6 пропиловый спирт, 8 диоксан-1,3

превращения диоксана-1,3 является полное расщепление в формальдегид и в этилен. Само собой разумеется, что повышением температуры, скорость расщепления сильнее увеличивается изомеризации. Количество жидких продуктов катализата изменяется по максимальной функции, в результате вто-

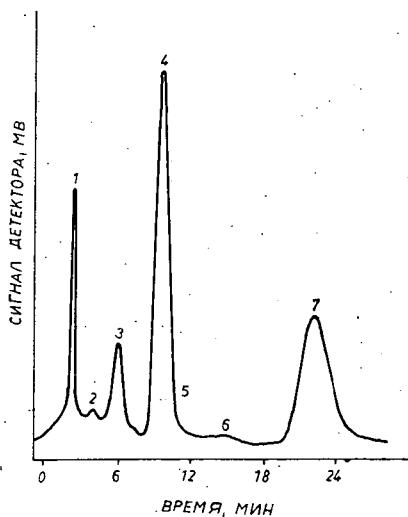


Рис. 3. Хроматограмма катализата, полученного из 2-метилдиоксана-1,3 на Pt/T в токе водорода при 315 °C  
1 уксусный альдегид, 2 пропионовый альдегид, 3 этиловый спирт, 4 пропилацетат, 5 пропиловый спирт, 7 2-метилдиоксан-1,3

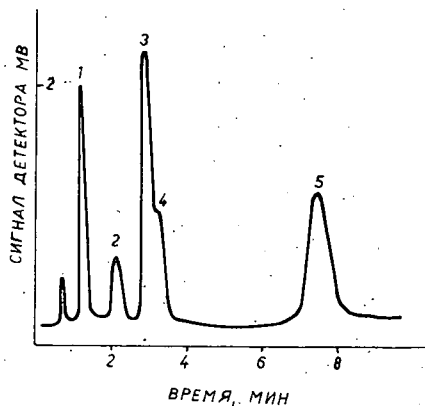
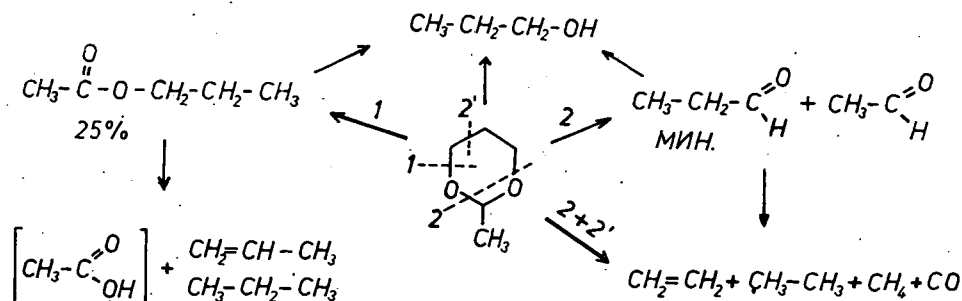


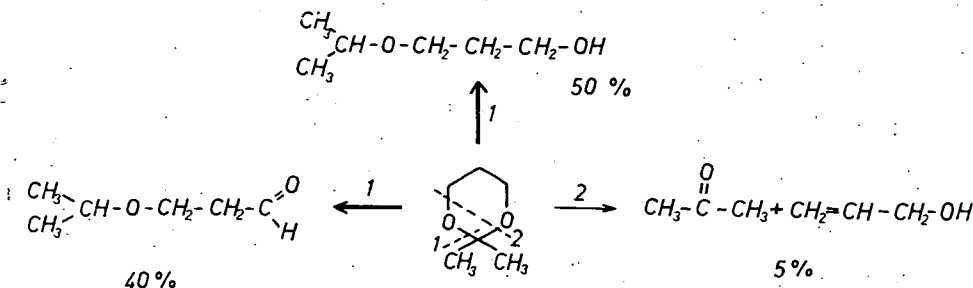
Рис. 4. Хроматограмма катализата, полученного из 2,2-диметилдиоксана-1,3 на Pt/T в токе водорода при 225 °C  
1 ацетон, 2 аллиловый спирт, 3 β-изопропоксипропионовый альдегид, 4 2,2-диметилдиоксан-1,3, 5 3-изопропоксипропанол

ричных процессов, происходящих при высоких температурах (декарбонилирование, гидрогенолиз, дегидрогенизация, крекирование).

Главные направления превращения 2-метилдиоксана-1,3 на Pt/T:



Главные направления превращения 2,2-диметилдиоксана-1,3 на Pt/T:



Как видно в случае 2,2-диметилдиоксана-1,3 главными процессами являются гидрогенолиз в 3-изопропокси-пропиловый спирт и изомеризация в  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид. Повидимому разница в направлении изомеризации зависит от структуры и от адсорбционных свойств диоксанов, а не от стабильности образующихся соединений.

Таким образом в связи с превращениями диоксанов-1,3 на катализаторе Pt/T можно сделать следующие выводы:

1. По изомеризационному свойству диоксаны-1,3 могут быть расположены в следующий ряд: формаль < алкилацеталь < кеталь.

2. Расщепление диоксанов-1,3 с образованием пропионового альдегида и аллилового спирта изменяется наоборот. Эта реакция в более значительной мере происходит только в случае диоксана-1,3.

3. Полное расщепление молекул диоксанов-1,3 в таком же ряду изменяется. В случае диоксана-1,3 и 2-метилдиоксана-1,3 это разложение является главным направлением.

4. В результате изомеризации из диоксана и 2-метилдиоксана-1,3 образуются сложные эфиры, а из 2,2-диметилдиоксана-1,3  $\beta$ -изопропокси-пропионового альдегида. Эти изомеризационные превращения являются новыми примерами 1,3-перегруппировок.



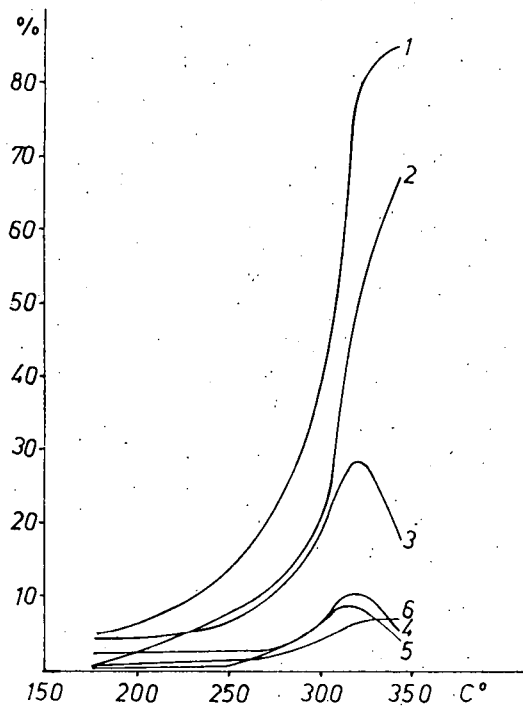


Рис. 5. Изменение состояния катализатора в зависимости температуры при превращении диоксана-1,3 1 превращенный диоксан в %, 2 превращение диоксана в газообразные продукты, 3 превращение диоксана в жидкие продукты, 4 пропилформат, 5 пропиловый спирт, 6 пропионовый альдегид

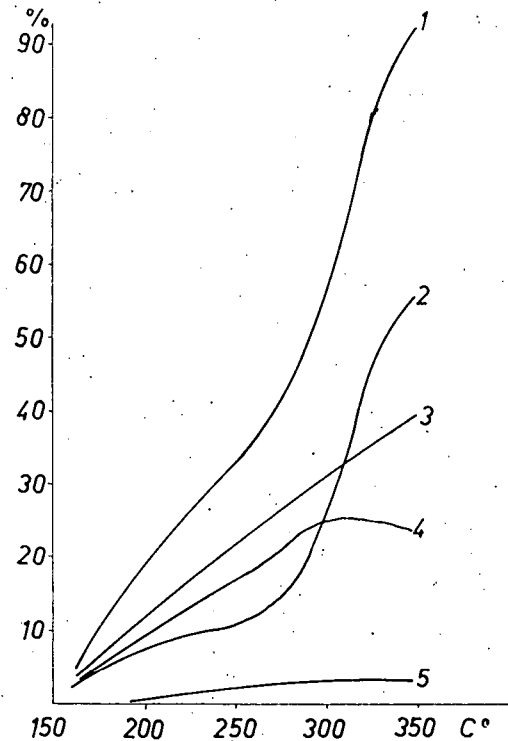


Рис. 6. Изменение состояния катализатора 2-метилдиоксана-1,3 в зависимости температуры 1 превращенный 2-метилдиоксан в %, 2 превращение в газообразные продукты, 3 превращение в жидкие продукты, 4 пропилацетат, 5 уксусный альдегид

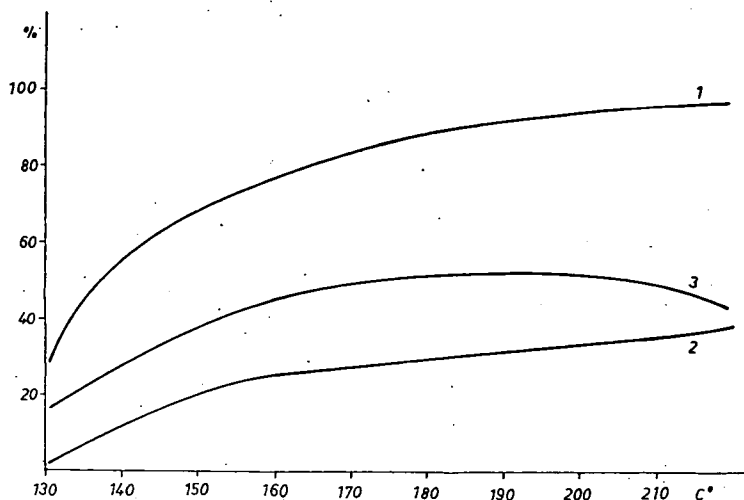


Рис. 7. Изменение состояния катализата 2,2-диметилдиоксана в зависимости температуры 1 превращенный 2,2-диметилдиоксан в %, 2  $\beta$ -изопропоксипропионовый альдегид, 3 3-изо пропокси-пропиловый спирт

5. В данных экспериментальных условиях (в присутствии водорода) происходит и гидрогенолиз диоксанового кольца. Гидрогенолиз в более значительной мере происходит только в случае 2,2-диметилдиоксана-1,3. В результате этой реакции образуется 3-изопропокси-пропиловый спирт.

#### Литература

- [1] Апојк, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).  
 [2] Bartók, M., Sz. Fényi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 157 (1966).

#### CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. V

*Study of transformation of 1,3-dioxane and its 2-methyl and 2,2-dimethyl derivative on Pt catalyst by microreactor technics*

J. Apjok, M. Bartók, R. A. Karakhanov, K. Kovács

Transformation of 1,3-dioxane and its 2-methyl and 2,2-dimethyl derivative on Pt catalyst, in the presence of hydrogen at 180—350° has been studied by microreactor technique. The rate of decomposition of these compounds and the direction of their transformation has also been investigated. The rate increased with the increasing number of substituents. The main trends of transformation depending on the structure of the starting dioxane are isomerization into esters or  $\beta$ -alkoxypropionaldehyde and various decompositions of the dioxane ring. In case of 2,2-dimethyl dioxane-1,3 the isomerization may be as high as 50%. At higher temperature primary processes are followed by different secondary transformations.

## STEROIDS. XI

### Bromination of Some $\Delta_5$ -Unsaturated Steroids

By J. A. SZABÓ and M. HALMOS

Institute of Organic Chemistry Attila József University, Szeged

P. WINKLER

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest

(Received May 2, 1968)

The rate of bromination of some  $\Delta_5$ -unsaturated steroids was measured at 16° and 23° and the approximate activation parameters were calculated from the data obtained. The values for free energy of activation were found to be near constant.

Recently a number of publications have appeared concerning the effect of substituents far from the reaction centre upon the rate of reaction [1—8]. These long-range effects can readily be examined in such systems, not too flexible from a conformational point of view, as terpenoids [2, 3, 4] and steroids [1, 6]. As BARTON and coworkers [3] stated the phenomenon can not be accounted for merely by polar and conformational effects, though both participate. On examining the bromination reaction of  $\Delta_5$ -substituted steroids SCHWARZ and coworkers [6, 7, 8] found a relationship between the  $pK_a$  value of the acid esterifying the 3 $\beta$ -hydroxy group and the logarithm of the rate constant of the reaction, which referred to the primary character of polar effects.

In the course of the examinations reported so far the conclusions were drawn mainly from experimental data obtained at a single temperature value only. In order to study the effect of temperature factors the bromination reaction of some  $\Delta_5$ -unsaturated steroid derivatives, available in the authors' laboratory, was studied under conditions somewhat different of those applied by SCHWARZ [6]. The bromination of the following steroid derivatives was studied: pregnenolone (II), 17 $\alpha$ -hydroxypregnenolone (Ia), 17 $\alpha$ -hydroxypregnenolone 3-acetate (Ib), solasodine (VIIIa), dehydroepiandrosterone acetate (III), O,N-diacetylsolasodine (VIIIb), 16 $\alpha$ -cyanopregn-5-ene-3 $\beta$ ,20 $\beta$ -diol (IV), 16 $\beta$ -carboxy-17 $\alpha$ -(iso)-pregn-5-ene-3 $\beta$ -ol-20-one (V), 16 $\beta$ -carboxypregn-5-ene-3 $\beta$ ,20 $\beta$ -diol-16,20-lactone 3-acetate (VI) and cholesterol acetate (VII). The data calculated from the experimental results are enlisted in Table I. All reactions were followed until no formation of by-products could be detected by thin-layer chromatography (Merck, Kieselgel G adsorbent).

Table I includes relative rate constants, too, based on 17 $\alpha$ -hydroxypregnenolone 3-acetate (Ib), which was taken as 100, both at 16° and 23°. The rate constant of this compound (Ib) was measured at further two temperature values. As the table shows, in case of two compounds (Ia and VIIIb) the rate of reaction was too high to be followed by the method applied.

Table I

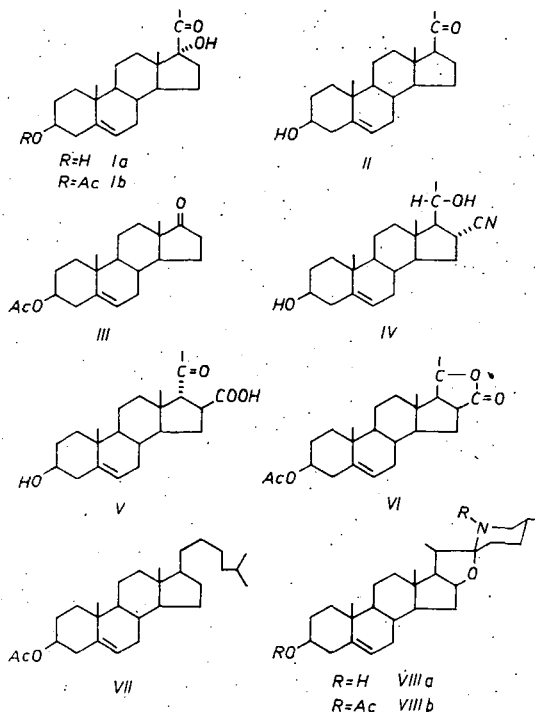
Compound	$k_{10^\circ}$ l/mol. sec.	$k_{rel10^\circ}$	$k_{23^\circ}$ l/mol. sec.	$k_{rel23^\circ}$	$H_{act}^*$ kcal/mol	$S_{act}^*$ entropy unit	$G_{act}^*$ kcal/mol
pregnenolone (II)	29,5	1201	21,6	713	-7,5	-79,5	16,2
solasodine (VIIIa)	10,8	438	8,9	295	-4,5	-70,9	16,5
O,N-diacetylsolasodine (VIIIb)	very fast reaction, unfollowable by the technique applied						
cholesterol acetate (VII)	9,6	390	6,5	215	-9,3	-87,5	16,7
17 $\alpha$ -hydroxypregnenolone (Ia)	very fast reaction, unfollowable by the technique applied						
17 $\alpha$ -hydroxypregnenolone 3-acetate (Ib)**	2,5	100	3,2	100	5,1	-38,7	16,9
dehydroepiandrosterone acetate (III)	1,6	66	1,3	44	-4,4	-75,0	17,8
16 $\alpha$ -cyanopregn-5-ene-3 $\beta$ ,20 $\beta$ -diol(IV)	6,4	260	8,5	281	7,0	-32,3	16,5
16 $\beta$ -carboxy-17 $\alpha$ -(iso)-pregn-5-ene-3 $\beta$ -ol-20-one (V)	1,2	50	3,4	112	24,7	25,7	17,3
16 $\beta$ -carboxypregn-5-ene-3 $\beta$ ,20 $\beta$ -diol 16,20-lactone 3-acetate (VI)***			1,7	56			

\* values calculated from two data

\*\*  $k_{10^\circ}$  2,7 l/mol.sec.,  $k_{21^\circ}$  2,9 l/mol.sec.

\*\*\* measured at 23° only

The changes in the rate constants *vs.* temperature are considerable and they do not follow exactly the polarity of the respective groups. Changes in the 3-hydroxy function exert particularly substantial effect upon the reaction rate.



On the basis of the rate constants at the two different temperatures approximate activation parameters were calculated. Of these, the calculated approximate free energy of activation appears to be almost constant (cca. 16—17 kcal/mol) and it is in good agreement with the observations of WALLISCH and DUBOIS [9].

### Experimental

#### Materials

Commercial chloroform was shaken successively with concd. sulphuric acid, water, dilute  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution and water, dried over anhydrous  $\text{CaCl}_2$  and distilled from  $\text{P}_2\text{O}_5$ . The 1st and last 1/5 fractions were discarded. Commercial glacial acetic acid was refluxed with chromic acid for two hours and distilled, the 1st and last 1/5 fractions being again discarded. Neither of the two solvents was further specified.

The physical constants and analytical data of the steroid derivatives were in good agreement with literary data.

### Measurements

The reactions were carried out in an ultrathermostat, where the desired temperature could be maintained with an accuracy of  $\pm 0.1^\circ$ . Twenty ml. of the standard steroid solution in chloroform (containing cca. 60 mg. steroid) was mixed at the given temperature with 0.05 N bromine in glacial acetic acid solution corresponding to 50% excess of bromine. Subsequent to the reaction time aqueous KI solution was added and the iodine content titrated with 0.05N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution. Five parallel measurements were carried out for each temperature and reaction period values, respectively.

### Calculations

The rate constants were calculated from the half-time of the reactions, the latter being determined graphically. In all cases the ratio of half and third periods corresponded to second-order reaction. The approximate activation parameters were calculated in the usual way [10, 11].

### References

- [1] Grob, C. A., S. Winstein: *Helv. chim. Acta* **35**, 785 (1952).
- [2] Barton D. H. R., A. J. Head: *J. Chem. Soc.* **1956**, 932.
- [3] Barton D. H. R., A. J. Head, P. J. May: *J. Chem. Soc.*, **1957**, 935.
- [4] Barton D. H. R., F. McCapra, P. J. May, F. Thudium: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1297.
- [5] Schwarz, V., J. Trojanek: *Coll. Czech. Comm.*, **26**, 117 (1961).
- [6] Schwarz, V., S. Hermanek, J. Trojanek: *Coll. Czech. Comm.* **26**, 1438 (1961).
- [7] Schwarz, V., S. Hermanek, J. Trojanek: *Coll. Czech. Comm.* **27**, 2778 (1962).
- [8] Schwarz, V., S. Hermanek: *Coll. Czech. Comm.* **29**, 2360 (1964).
- [9] Wallisch, W., J. E. Dubois: *Chem. Ber.* **92**, 1028 (1959).
- [10] Benson, S. W.: *The Foundations of Chemical Kinetics* (McGraw-Hill, New York, 1960).
- [11] Schlaeger, L. L., F. A. Long: *Entropies of Activation and Mechanism of Reactions in Solution*. in Gold. V.: *Advances in Physical Organic Chemistry Vol. 1* (Academic Press, London, New York, 1963).

## СТЕРОИДЫ. XI ИЗУЧЕНИЕ БРОМИРОВАНИИ НЕКОТОРЫХ $\Delta_5$ -СТЕРОИДОВ

Й. А. Сабо, М. Гальмош и П. Винклер

Авторы измерили скорость бромирования некоторых  $\Delta_5$ -стероидов при температурах 16 и 23  $^\circ\text{C}$  и из экспериментальных данных исчислили активационные параметры. Данные активационных свободных энтальпий были почти постоянные.

## STUDIES IN THE CYCLOHEPTANE SERIES. VI

### Synthesis of Spiro (6.2) nonane- 1.2- and Spiro (6.3) decane- 1.3-dicarboxylic Acids

By G. S. SAHARIA and B. R. SHARMA\*

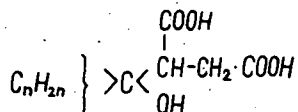
Department of Chemistry, University of Delhi, India

(Received May 2, 1968)

$\omega$ -imide of cycloheptane- 1.1 -dicyano- 1.1 -diacetic acid on bromination and subsequent treatment with formic acid gave the bridged imide which when subjected to a series of other reactions furnished spiro (6.2) nonane- 1.2 -dicarboxylic acid. Treatment of the  $\omega$ -imide with methylene iodide gave spiro (6.3) decane- 1.3 -dicyano- 1.3 -dicarboxylic acid imide which on hydrolysis and subsequent decarboxylation gave a mixture of cis-and trans-spiro (6.3) decane- 1.3 -dicarboxylic acid.

Earlier interest in the Chemistry of spiro-compounds started mainly with the advent of the Valency-deflexion hypothesis advanced by THORPE and INGOLD. To test the validity of this BEESLEY, INGOLD and THORPE [1] started with the argument that if the ring size was gradually increased, the external angle would also decrease and the two external valencies would come closer and this could be detectable by the ease of formation and stability of a cyclopropane ring. Their results indicated that the cyclohexane ring confers stability upon the cyclopropane ring while the gem-dimethyl group does not. Later work of BECKER and THORPE [2], DESHPANDE and THORPE [3] and BIRCH, GOUGH and KON [4] led to the same conclusions.

The turning point in the Valency-deflexion hypothesis started with the work of BIRCH and THORPE [5], who carried out similar types of reactions with various ketones, e. g. diethyl ketone, methyl n-hexyl ketone, methylbenzyl ketone, cyclopentanone and 3-and 4-methylcyclohexanones. The cyclopropane derivatives analogous to the cyclohexane and its dimethyl derivatives obtained from the above ketones did not show the stability of the cyclohexane analogues as the cyclopropane ring would easily break on hydrolysis to give the hydroxy acids of the type (I):



I.

The observation that the mere addition of a methyl group to the cyclohexane ring could reduce the stability of the compounds puzzled the workers considerably

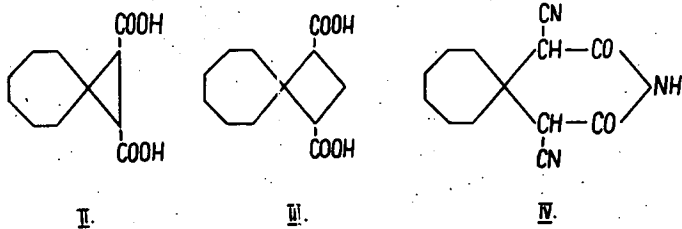
\* Present address: Director, Forensic Laboratory, Chandigarh, India

and this lowered their belief in the Valency-deflexion hypothesis and faith in the strainless character of the rings became more acceptable.

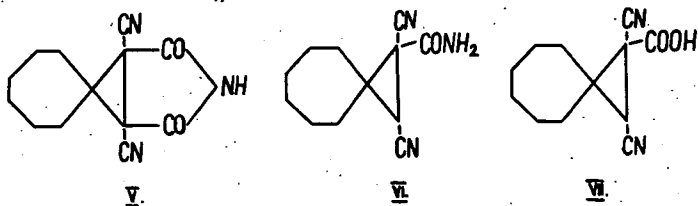
The effect of the cycloheptane ring on the stability of the cyclopropane ring was examined by BAKER and INGOLD [6] and as a result of their studies they came to the conclusion that in the cyclophetane ring system there existed some conditions whereby the strain of the ring was reduced, as the effect of the cycloheptane ring in promoting the formation and enhancing the stability of the spiran structure was not only less than what it might be expected to be, but was actually less than what the cyclohexane ring was known to exert. The stability of the spirane structure was reported to be midway between that of the cyclohexane and cyclopentane analogues.

The above studies of the spiranes and the modern knowledge regarding the configuration of the rings reveal one fundamental point that, though the strain due to the non-planar structure of the ring does not exist in largesized rings, yet due to spatial disposition of the atoms these rings do have a specific effect on the course of the reaction which at present cannot be predicted with any precision.

It was to study this effect that the present work on the synthesis of spiro (6.2) nonane- 1.2 -dicarboxylic acid (II) and spiro (6.3) decane- 1.3-dicarboxylic acid (III) was taken up. The procedures followed for their synthesis were those adopted by BIRCH, GOUGH and KON (*loc. cit.*) for the analogous compounds of the former and of KERR [7] and PAUL [8] for the analogues of the latter.



Starting from cyclophetanone, the GUARESCHI imide (IV) was prepared according to the method of DAY *et al.* [9]: on treatment with bromine it gave the dibromo derivative which on heating with formic acid furnished the bridged imide (V) while on boiling with one mole of potassium hydroxide for 5 minutes, spiro (6.2) nonane-

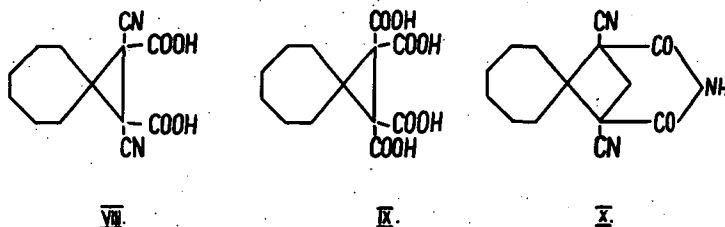


1.2-dicyano-1-carboxylic acid amide (VI) was obtained. The latter compound was then diazotised according to the conditions suggested by BIRCH *et al.* (*loc. cit.*) when only a gummy mass was obtained which on keeping in vacuum and triturating with benzene gave a small quantity of spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid (VII). Further decarboxylation of this acid to spiro (6.2) nonane-1.2-dinitrile



and spiro (6.2) nonane-1.2-dicarboxylic acid could not be carried out due to the insufficient amount of the product (VII).

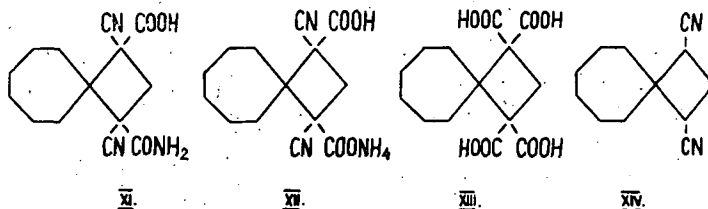
Hydrolysis of the bridged imide (V) with three molecules of alkali gave spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid (VIII), which on further hydrolysis with excess of alkali gave a product, the structure of which is under investigation,



though it does not appear to be spiro (6.2) nonane-1.1.2.2-tetracarboxylic acid (IX) which it was expected to be. Similarly the hydrolysis of the compound (VI) with excess of alkali did not give the expected spiro (6.2) nonane-1.1.2-tricarboxylic acid.

For debrominating the dibromo  $\omega$ -imide, formic acid was preferred to ethanol as it gave better yields of the product (V). Though the cleavage of the bridged imide (V) take place readily with a molecule of alkali with the loss of a carbon atom, the diazotisation of the amide (VI) did not give good yields. This reluctance on the part of the amide to furnish the corresponding acid on diazotisation is rather difficult to understand in view of analogous compounds having been reported to give excellent yields (BIRCH, GOUGH and KON and BIRCH and THORPE, *loc. cit.*). This resistance may probably be due to the steric effect of the ring or the reaction conditions may not be selective enough to allow the reaction to proceed, although varying conditions were employed. Diazotisation in glacial acetic acid [10] also proved equally futile and the original amide was recovered.

The synthesis of spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acid (III) was next carried out to study the formation and stability of the cyclobutane ring and to compare it with that of the spiro (6.2) nonane analogue. For this study the GUARESCHI imide (IV) was treated with methylene iodide in presence of sodium methoxide to furnish the spiro (6.3) decane-1.3-dicyano-1.3-dicarboxylic acid amide (X). On treating it with a molecule of alkali, it gave a mixture of products which are considered to be the hydrolysis products of spiro (6.3) decane-1.3-dicyano-1.3-dicarboxylic acid mono amide (XI) along with a small amount of the ammonium salt (XII).



The compound (XI) could be obtained in pure state only in small amounts through precipitation. Hydrolysis of the product with three moles of alkali also gave a similar mixture. The imide (X) was therefore refluxed as such with excess of alkali which on acidification in the cold gave spiro (6.3) decane-1.1.3.3-tetracarboxylic acid (XIII). The acid on decarboxylation gave a mixture of cis- and trans-spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acids (III) which were separated by refluxing with acetyl chloride for three hours when the cis-acid was converted into its anhydride and the trans-acid removed with sodium bicarbonate. Attempts to get these or their derivatives in a solid state did not meet with success.

On hydrolysing the compound (X) with three moles of alkali, a mixture of products was obtained; repeated attempts at crystallisation from anhydrous methanol gave a small amount of a product in shining colourless flakes which analysed for spiro (6.3) decane-1.3-dinitrite (XIV). This compound was insoluble in sodium hydroxide.

### Experimental

#### *Synthesis of spiro (6.2) nonane-1.2-dicarboxylic acid. $\omega$ -Imide of $\alpha,\alpha'$ -dicyano- $\alpha,\alpha'$ -dibromocycloheptane-1.1-diacetic acid.*

To well powdered  $\omega$ -imide of  $\alpha,\alpha'$ -dicyanocycloheptane-1.1-diacetic acid (7.3 g) suspended in water (50 ml) contained in a flask fitted with an air condenser, bromine (4 ml) was added portion wise with vigorous shaking until a permanent orange red colour was obtained. After keeping the contents at room temperature for an hour, the bromo compound separated out as a solid which was filtered, washed and dried. Pure  $\omega$ -imide of  $\alpha,\alpha'$ -dicyano- $\alpha,\alpha'$ -dibromocycloheptane-1.1-diacetic acid crystallised from benzene in colourless needles had M. p.: 162 °C. (Yield: 11.0 g). Anal.: Calc.:  $C_{13}H_{13}O_2N_3Br_2$  C 36.2 H 4.2; Found: C 36.4 H 4.1.

#### *Spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid imide.*

The  $\omega$ -imide of  $\alpha,\alpha'$ -dicyano- $\alpha,\alpha'$ -dibromo-cycloheptane-1.1-diacetic acid (10 g) contained in a flask was suspended in water (40 ml) and formic acid (40 ml, 80%) added; the contents were slowly heated with continuous stirring to a gentle reflux and then allowed to boil for ten minutes until the entire solid dissolved. On cooling the bridged imide separated out, which was filtered at the suction; dilution of the filtrate deposited a further quantity of the imide. The combined solid was washed, dried and on crystallisation from ethanol pure spiro (6.2) nonane-1.2-dicarboxylic acid imide was obtained in fine colourless needles. M. p.: 210 °C. (Yield: 5.6 g). Anal.: Calc.:  $C_{13}H_{13}O_2N_3$  C 64.2 H 5.4; Found: C 64.0 H 5.2.

The above imide was also obtained, though in slightly poor yield, by refluxing the dibromo acid imide with ethanol (95%).

For the preparation of larger amounts of the bridged imide, the dibromo acid imide was not isolated but formic acid was directly added to the suspension of the dibromo diacetic acid imide in water in the cold and the contents refluxed, when on cooling the bridged imide M. p.: 210° separated out.

*Spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid amide.*

To spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid imide (6 g) contained in a flask potassium hydroxide solution (14 ml, 10%) was added and the contents refluxed for five minutes. On cooling in ice, the amide separated, which was filtered; the filtrate again boiled for five minutes when on cooling an additional quantity of the amide was obtained and the process was repeated once again to give further quantity of the amide. The combined solid was washed, dried and on crystallisation from ethanol pure *spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid amide* was obtained in fine clusters of prismatic needles. M. p.: 164–65 °C. (Yield: 4,5 g). Anal.: Calc.:  $C_{12}H_{15}ON_3$  C 66,3 H 7,0; Found: C 66,1 H 7,1.

*Spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid.*

The imide of spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid (5,2 g) was dissolved in aqueous potassium hydroxide (40 ml, 10%) contained in a flask and refluxed on a sand bath for 40 minutes. The product was cooled and extracted with ether to remove any neutral organic impurities. The alkaline solution after acidification was continuously extracted with ether for three hours; the ethereal solution dried (anhydrous magnesium sulphate) and ether recovered when a solid residue was obtained. Pure *spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid* was crystallised from dilute methanol in small colourless needles. M. p. 164 °C. (depressed by the spiro 6.2 nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid amide. M. p.: 164 °C.) (Yield: 4,5 g). Anal.: Calc.:  $C_{13}H_{14}O_4N_2 \cdot H_2O$  C 55,7 H 5,8; Found: C 55,7 H 5,6.

*Spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid.*

Spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid amide (2 g) was dissolved in cold concentrated sulphuric acid (40 ml) contained in a wide mouth boiling tube kept in an ice-bath. The contents were stirred mechanically while an ice-cold saturated solution of sodium nitrite was carefully added dropwise to avoid any frothing. The solution slowly became thicker and thicker until it looked like a solid; the addition of the nitrite solution was stopped at this point and the contents allowed to stand for 30 minutes at room temperature. Crushed ice (100 g) was then added and the reaction product continuously extracted with ether for five hours. The etheric solution was dried over anhydrous magnesium sulphate and ether recovered; the residue, on keeping in vacuum, solidified and pure *spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid* was crystallised from methanol in transparent cuboids. M. p.: 121 °C. Anal.: Calc.:  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  C 66,0 H 6,5; Found: C 66,0 H 6,6.

When solutions of spiro (6.2) nonane-1.2-dicyano-1-carboxylic acid amide in ethanol and sulphuric acid and glacial acetic acid were separately treated with an aqueous sodium nitrite, the above carboxylic acid was not isolated, instead the amide was recovered unchanged.

*Synthesis of spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acid.**Spiro (6.3) decane-1.3-dicyano-1.3-dicarboxylic acid imide.*

The  $\omega$ -imide of  $\alpha,\alpha'$ -dicyanocycloheptane-1.1-diacetic acid (8,1 g, 0,033 mol) was added to sodium methoxide (2,3 g of sodium in 35 ml methanol) contained in a flask and the contents refluxed on a water bath for 30 minutes. Methylene

iodide (13.4 g, 0.05 mol) was then added and after refluxing the reaction mixture for two hours, the contents were poured into water (75 ml) containing concentrated nitric acid (7 ml). The solid obtained was filtered, washed with ether to remove any unchanged methylene iodide and the residue on crystallisation from ethanol gave pure *spiro (6.3) decane-1.3-dicyano-1.3-dicarboxylic acid imide* in long flat colourless needles. M. p.: 238 °C. (Yield: 5.0 g, 59%). Anal.: Calc.:  $C_{14}H_{15}O_2N_3$  C 65.4 H 5.9; Found: C 65.4 H 5.8.

*Partial hydrolysis of the imide of spiro (6.3) decane-1.3-dicyano-1.3-dicarboxylic acid.*

(a) The above spiro-imide (5.9 g, 0.023 mol) was dissolved in aqueous potassium hydroxide (13 ml, 10%) contained in a flask and boiled under reflux for 5 minutes. The product was cooled and extracted with ether to remove any neutral impurities; the aqueous layer was acidified and the crude acid so obtained was filtered and dried which melted at 195 °C (decomp.). (Yield: 5.8 g).

Crystallisation of the product proved rather difficult; purification was, however, affected by dissolving the product in methanol and adding a large quantity of benzene when slow evaporation of methanol gave a small quantity of the pure solid, which was identified as *spiro (6.3) decane-1.2-dicyano-1.2-dicarboxylic acid monoamide*. Anal.: Calc.:  $C_{14}H_{17}O_3N_3$  C 61.1 H 6.2; Found: C 61.0 H 6.1.

The product was readily soluble in water, methanol and ethanol and almost insoluble in benzene and toluene but sparingly soluble in ethyl acetate and acetone. None of these solvents proved useful for crystallisation.

(b) The spiro-imide (3.9 g, 0.015 mol) was refluxed with aqueous sodium hydroxide (20 ml, 10%) for two hours on a sand bath. The reaction product was concentrated, cooled, extracted with ether to remove any neutral impurities and the aqueous layer acidified with dilute sulphuric acid when a solid was deposited. This was filtered and dried and had M. p.: 190–5 °C (decomp.).

Attempts to crystallise from dry methanol or methanol-benzene mixture did not prove successful. However, evaporation of the solvent, instead of giving back the original solid, left a viscous residue which solidified in vacuum. This was again dissolved in dry methanol and on keeping colourless silky flakes immediately crystallised, which melted at 182 °C. This compound was not soluble in aqueous sodium bicarbonate or hydroxide and the mixed M. p. with the original product (M. p.: 195 °C) was depressed to 160°; it was identified as the dehydrated and decarboxylated product of *spiro (6.3) decane-1.3-dicyano-1.3-dicarboxylic acid*. Analysis indicated that it might be *spiro- (6.3) decane-1.3-dinitrile*. Anal.: Calc.:  $C_{12}H_{16}N_2$  C 76.8 H 8.5; Found: C 76.6 H 8.2.

*Spiro (6.3) decane-1.1.3.3-tetracarboxylic acid.*

The crude product obtained in (a) and (b) above (11.5 g) was refluxed with aqueous sodium hydroxide (200 ml, 20%) until no more ammonia was given off (5 hours). The solution was then concentrated to about 70 ml under reduced pressure, cooled, acidified and continuously extracted with ether for 30 hours. The ethereal solution was dried over anhydrous sodium sulphate and ether recovered when a residue M. p. 170–2 °C (decomp.) was obtained. (Yield: 9 g). This acid also failed

to crystallise from common solvents; however, it was purified from dry methanol-benzene mixture and had M. p.: 173 °C (decomp.). Anal.: Calc.:  $C_{14}H_{18}O_8 \cdot H_2O$  C 50,6 H 6,7; Found: C 50,7 H 6,5. Eq. Wt.: Calc.:  $C_{14}H_{18}O_8 \cdot H_2O$  83,0; Found: 82,5 (potentiometric method).

*Spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acids.*

Spiro (6.3) decane-1.1.3.3-tetracarboxylic acid (2 g) was heated in a large boiling tube placed in an oil bath maintained at 200 °C while the product was constantly stirred, until no more carbon dioxide evolved (45 minutes). The residue was refluxed with freshly distilled acetyl chloride for 24 hours and after removing excess of the reagent, the product was taken up in ether and separated into two fractions.

The ethereal solution was washed with aqueous sodium bicarbonate (2%) and water, dried and ether recovered. The residue was obtained as a thick oil which on distillation gave the *anhydride of cis-spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acid* as a colourless liquid. B. p.: 197–9°/6 mm. Anal.: Calc.:  $C_{12}H_{16}O_3$  C 69,2 H 7,7; Found: C 69,4 H 7,5.

(a) *cis-Spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acid.*

A portion of the above liquid was warmed with dilute aqueous sodium hydroxide in a water bath until no oily drops were left (3 hrs). The reaction product was cooled, acidified, continuously extracted with ether (8 hrs.), ethereal solution dried and ether recovered. A gummy residue was left which failed to solidify even on keeping in vacuum.

(b) *trans-Spiro (6.3) decane-1.3-dicarboxylic acid.*

The above aqueous sodium bicarbonate washings were acidified and continuously extracted with ether (4 hrs.). The ethereal solution was dried, ether recovered, when a gummy residue was left which resisted all attempts for solidification.

\* \* \*

Our thanks are due to the COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH, NEW DELHI for the grant assigned to one of us, B. R. S.

### References

- [1] Beesley, R. M., C. K. Ingold, J. F. Thorpe: J. Chem. Soc. **1915**, 1080.
- [2] Becker, O., J. F. Thorpe: J. Chem. Soc. **1920**, 1579.
- [3] Deshpande, S. S., J. F. Thorpe: J. Chem. Soc. **1922**, 1430.
- [4] Birch, S. F., W. H. Gough, G. A. R. Kon: J. Chem. Soc. **1921**, 1315.
- [5] Birch, S. F., J. F. Thorpe: J. Chem. Soc. **1922**, 1821.
- [6] Baker, J. W., C. K. Ingold: J. Chem. Soc. **1923**, 122.
- [7] Kerr, C. A.: J. Am. Chem. Soc. **51**, 614 (1929).
- [8] Paul, P. K.: J. Ind. Chem. Soc. **8**, 717 (1931).
- [9] Day, J. N. E., G. A. R. Kon, A. Stevenson: J. Chem. Soc. **1920**, 639.
- [10] Hickinbottom, W. J.: Reactions of Organic Compounds, (Longmans, Green and Co., London, 1950), p. 251.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ ЦИКЛОГЕПТАНА. VI

Синтез спиро (6.2) нонановой -1.2- и спиро (6.3) декановой-1.3-дикарбоновой кислот

*Г. С. Сахария, Б. Р. Шарма*

Бромирование  $\omega$ -имида циклогептано-1.1-дициано-1.1-уксусной кислоты и после бромирования процедурой муравьиной кислоты имеет результатом спиро-имид, который подвергаясь рядом других реакций дал спиро (6.2) нонан-1.2-дикарбоновую кислоту. Процедура  $\omega$ -имида метилениодидом дала имид спиро (6.3) декан-1.3-дициано-1.3-дикарбоновой кислоты, который гидролизуясь и после этого декарбоксилировавшись дал смесь цис- и транс-видов спиро (6.3) декан-1.3-дикарбоновой кислоты.

# VERWENDUNG VON FURFUROL. X

## Katalytische Verwendung zerstäubter Metallschmelzen

Von L. MÉSZÁROS und S. A. GILDE

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15 November, 1967)

Die Verfasser haben einen Reaktortyp entwickelt, in dem aus Schmelzen von Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt durch Zerstäubung Metallnebel hergestellt werden. Diese Metallnebel wirken als Katalysatoren oder als chemische Agenzien. Der Reaktor ist für eine kontinuierliche Regeneration des Katalysators angelegt. An der grossen Phasenkontaktoberfläche läuft die chemische Reaktion ab; u. zus. bei günstigen Wärmeaustauschbedingungen an der Metalloberfläche die oxydativ-katalytische, an der Metalloxinoberfläche die chemische Reaktion. Als Modell wurde die oxydative Dekarboxylierungsreaktion Furfurol-Furan benutzt. Die Methode wird als verfahrenstechnisch verallgemeinerungsfähig betrachtet.

Im Laufe unserer Arbeiten auf dem Gebiete der heterogenen chemischen Katalyse haben wir die als Modell-Reaktion gewählte Furfurol-Furan Umwandlung [1] unter Anwendung verschiedener Prinzipien gelöst.

1	$\text{Furfural} \xrightarrow[300-350^\circ\text{C}]{\text{kat.}} \text{Furan} + \text{CO}$
2	$\text{Furfural} \xrightarrow[300-350^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O kat.}} [\text{Furancarboxylic acid}] + \text{H}_2 \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2 + \approx 6,3 \text{ cal.}$
3	$\text{Furfural} \xrightarrow[200-450^\circ\text{C}]{\text{O}_2 \text{ kat.}} [\text{Furancarboxylic acid}] \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2 + \approx 70 \text{ cal.}$
4	$\text{Furfural} \xrightarrow[200-400^\circ\text{C}]{\text{O}_2 \text{ kat.}} [\text{Furancarboxylic acid}] \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Maleic anhydride}$
5	$\text{Me}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{MeO} \quad (\text{Me} = \text{metall})$
6	$\text{Furfural} + \text{MeO} \rightarrow [\text{Furancarboxylic acid}] + \text{Me} \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2$

Zunächst haben wir unter Benutzung eines ruhenden Katalysatorsystems die Reaktion — entgegen dem allgemein gebräuchlichen reduktiven Milieu [1, 2] — unter Anwendung oxydativer Bedingungen verwirklicht [1]. Indem wir das ruhende Katalysatorsystem durch ein das Metallschmelzbett durch perlendes Reaktionsgasgemisch ersetzen, sind wir zu dem Schmelzbettverfahren gelangt [3].

Diesen *Schmelzbett-Reaktionstyp* haben wir auf zwei Wegen weiterentwickelt:

1. Wird die Schmelze mit Luft zerstäubt, so entsteht teilweise Bleioxid, und eine Vereinigung desselben mit Furfurol hat eine unter heterogenen Verhältnissen in der Dampfphase ablaufende, klassische Oxydation zur Folge.

2. Geschieht die Zerstäubung der Schmelze mit einem Furfurol-Luft-Gemisch, so kann von einer Katalyse gesprochen werden, da ein Pb—PbO-Redoxsystem entsteht. Zur Umwandlung einer gegebenen Menge durch die Schmelze geperlten Furfurols in Furan ist eine Gas-Schmelze-Grenzfläche bestimmter Größe erforderlich. In diesem Fall kann — in Analogie zu den in der Schweben benutzten festen Katalysatoren — von der katalytischen Verwendung schwebender und zerstäubter Schmelze gesprochen werden. Natürlich werden je nach den angewandten Verhältnissen und Bedingungen Zerstäubung, Fluidisation und Rauchbildung nacheinander oder parallel nebeneinander auftreten.

In einem gegebenen System kann bei optimaler Temperatur durch Dispergieren der Schmelze und der Reaktionsgase ineinander eine gemeinsame Berührungsfläche entwickelt werden, deren Größe von den Ausführungsbedingungen und der Geometrie der Einrichtung bestimmt wird. Die gemeinsame Berührungsfläche ist auf zwei Wegen herstellbar: entweder werden die Gase durch die Schmelze geperlt, oder die Schmelze wird in den Gasraum zerstäubt. Bei richtiger Wahl der Bedingungen kann die Größe der erhaltenen Berührungsfläche bei beiden Methoden die gleiche sein. Das Zerstäubungsverfahren bietet außerdem eine Möglichkeit zur Anwendung bzw. Untersuchung teurerer Katalysatoren [4—15].

#### *Ein mit zerstäubter Metallschmelze arbeitender kontakt-katalytischer Apparat*

Bei kontakt-katalytischen Einrichtungen ist es wesentlich, eine möglichst große spezifische Oberfläche des Katalysators zu erreichen. Unsere bisherigen Erfahrungen verwertend haben wir einen Apparat entwickelt, der neben dem kontinuierlichen technologischen Betriebsgang die vorteilhaften Eigenschaften des Festbettreaktors, des Schälchen-Reaktors, des Kontaktapparates, des Schmelzbettreaktors und der Wirbelschicht nützlich in sich vereint.

Abb. 1 veranschaulicht schematisch das Prinzip der Einrichtung. Der Reaktor ist im wesentlichen ein senkrechter, etwa 1 m hoher Zylinder. Der untere Teil ist der Schmelzekessel I, der elektrisch heizbar ist. In der Mitte des Schmelzekessels ist ein Metallzerstäuber 1 eingebaut, der unter der Oberfläche der Schmelze mit einer nach dem Prinzip der Strahlpumpe funktionierenden Saugöffnung versehen ist. Das Volumen oberhalb der Metallschmelze ist der Sammelraum II bzw. der innere Katalysatorraum. Der Raum III ist der Metallnebelraum. Die Räume II und III sind durch eine Einengung 3 voneinander getrennt. Ganz oben ist der Zylinder mit einem die Ausführöffnung schützenden Schirm 10 versehen und endet dann in einem mit Drosselventil 4 versehenen Ausführrohr 5. Neben dem Drosselventil wurde eine mit Metallfolie verschlossene Berstscheibe angebracht. Im Katalysator-



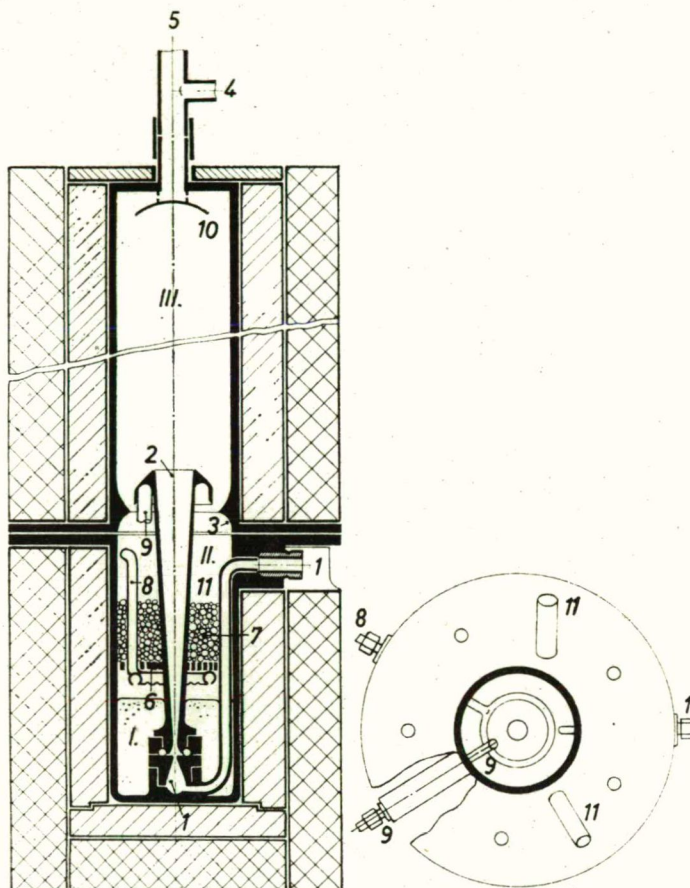


Abb. 1. Schema des mit zerstäubter Metallschmelze arbeitenden kontakt-katalytischen Apparates. I Schmelzekessel, II Sammelraum, III Metallnebelraum, I Metallzerstäuber, 2 Venturi-Rohr, 3 Einengung, 4 Drosselventil, 5 Ausführrohr, 6 Keramikgitter, 7 Filterschicht, 8 Rohrring zur Einführung des Reaktionsgemisches, 9 Rohrring zur Ausführung des Reaktionsgemisches, 10 Schirm, 11 Stumpf des Thermoelementes

raum ist über der Metallschmelzeoberfläche auf einem Keramikgitter 6 eine Filterschicht 7 — ein Haufen Keramikringe — angebracht. Unter dem Rande des Keramikgitters und dem Venturi-Rohr 2 befindet sich je ein mit abwärtsgerichteten Öffnungen versehener Rohrring 8 und 9 zur Ein- bzw. Ausführung des Reaktionsgemisches. Die Temperaturmessung besorgt ein Thermoelement, dessen Stumpf 11 in der mit Pfeil bezeichneten Richtung eingeführt ist.

### *Wirkungsprinzip des Apparates (Abb. 1)*

Durch einen engen Querschnitt werden einige Atmosphären vorgewärmter Luft oder ein für die Reaktion indifferentes Gas durch den Reaktor geleitet. Die Luft (das Gas) tritt durch eine unter dem Niveau der Metallschmelze befindliche, zu einem Venturi-Rohr ausgebildete Düse ein, um am Dach des Apparates zu entweichen. Infolge der in der Enge des Düsenquerschnittes entstehenden Saugwirkung und des hydrostatischen Druckes des Metallschmelzeproduktes wird die durch die Öffnung eintretende Schmelze von der mit großer Geschwindigkeit strömenden Luft dispergiert in die Kammer *III* getrieben, in der die Geschwindigkeit der aufwärtsstrebenden, zerstäubten Luft infolge der Vergrößerung des Querschnittes nachlässt. Aus der Kammer *III* fallen die Metallschmelzeteilchen auf die Filterschicht zurück und durch diese sickernd tropft das Reinmetall in den Schmelzekessel ab. Der zirkulierende Metallnebel wird während des Kreislaufs teilweise oxydiert und dann durch das Furfurol wieder reduziert.

### *Katalyse an zerstäubten Metallschmelzen*

Eine längere Kontaktdauer resultiert, wenn das Reaktionsgemisch unter der Filterschicht *8* eingeleitet wird. So kommt das Reaktionsgemisch mit der Metallschmelze erstmals an der Oberfläche der im Kessel befindlichen Metallschmelze und dann in der Filterschicht in Berührung. Weiter aufwärts dringend trifft es auf großer Fläche mit dem in Kammer *II* und *III* im Gegenstrom abwärtsfallenden bzw. schwebenden Katalysator (zerstäubte Metallschmelzeteilchen) in Kontakt.

Wird als Katalysator Metalloxid verwendet (z. B. bei der Oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol zu Furan in Gegenwart von Bleioxid), so wird auch das Metalloxid im Reaktor hergestellt. Die Metalle sind im geschmolzenen Zustand — innerhalb der entsprechenden Temperaturgrenzen — gut oxydierbar. Wenn zur Zerstäubung der Metallschmelze vorerwärmte Luft verwendet wird, so kann an der Oberfläche der zurückfallenden Metallteilchen mit einer ausgiebigen Oxidbildung gerechnet werden. Aus den auf die Filtrierschicht fallenden, geschmolzenen Metallteilchen tropft das reine Metall in den Schmelzekessel ab, während das Metalloxid von der Filtrierschicht aufgefangen wird. Das unterhalb der Filtererschicht eingespeiste Reaktionsgemisch tritt zunächst mit dem sich an der Metallschmelzeoberfläche sammelnden Oxid, dann — die Filtrierschicht passierend — mit dem am Filter aufgefangenen, und schließlich — weiter aufwärts strömend — im Katalysatorraum *II* mit dem an der Oberfläche der abwärtsfallenden Metallteilchen frisch gebildeten Oxid in Berührung.

Ist eine Kontaktnahme der Gase, welche den Katalysatorraum *II* bereits verlassen haben, mit Luft nicht erwünscht, so können sie — noch vor Eintritt in den Raum *III* — durch das mit einem Ventil versehene Ausführrohr *9* abgelassen werden. Ist das eingespeiste Reaktionsgemisch reduzierender Art, dann reduziert es die mit ihm in Berührung kommenden Metalloxide zu reinem Metall, welches in den Schmelzekessel abtropft; statt der reduzierten liefern zur weiteren Reaktion die neuherabfallenden Teilchen frische Oxide.

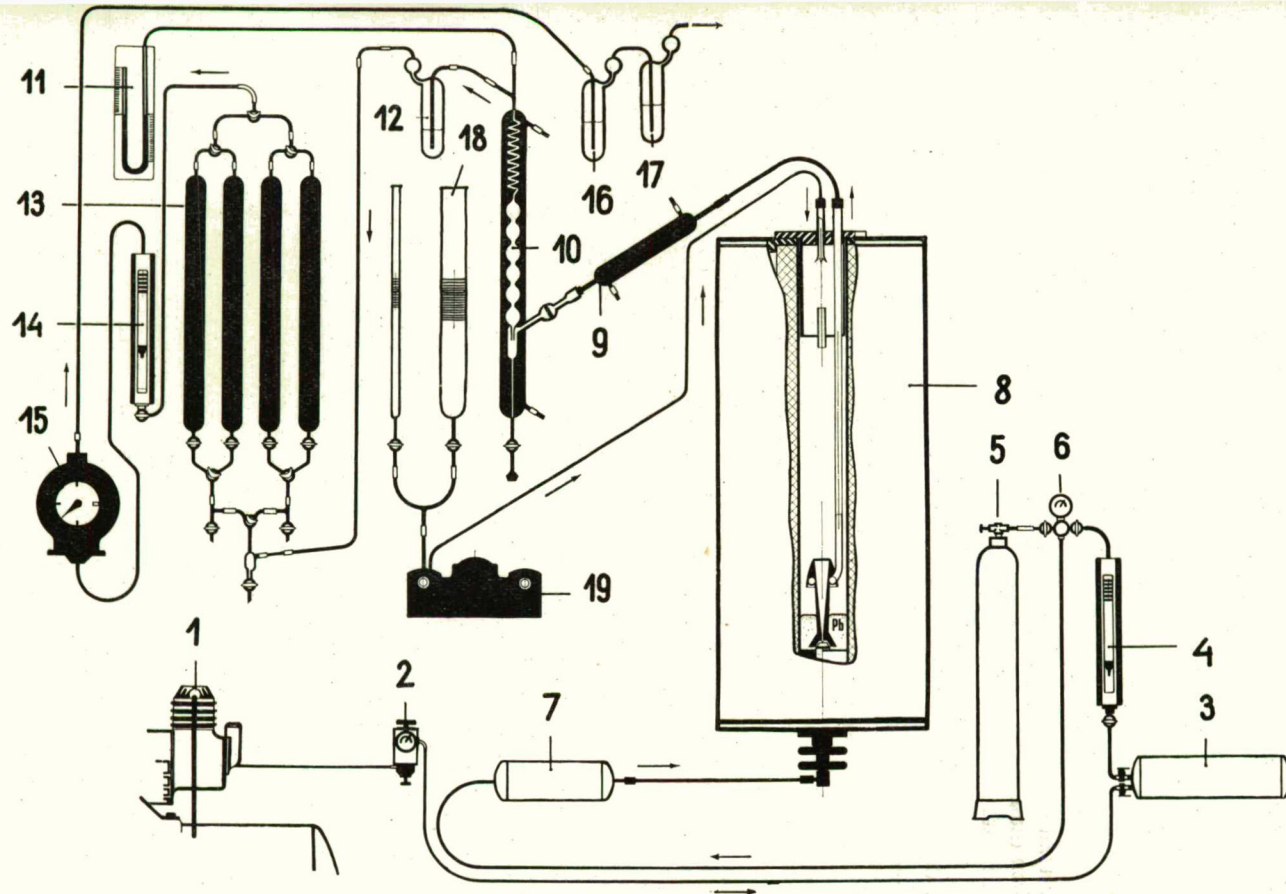


Abb. 2. Mit zerstäubter Schmelze arbeitender Reaktor. 1 Kompressor, 2 Reduzierventil, 3 Pufferbehälter, 4 Rotameter, 5 Kohlensäure- bzw. Stickstoff-Flasche, 6 Anschluss mit Manometer, 7 Vorwärmer, 8 Reaktor, 9 Liebigkühler, 10 Büetten-Kühler, 11 Manometer, 12 Spülvorrichtung, 13 Kohleadsorptionsturm, 14 Rotameter, 15 Gasmesser, 16, 17 doppelte Spülvorrichtung, 18 Flüssigkeitsbürette, 19 Pumpe

*Wirkungsweise des mit zerstäubter Schmelze arbeitenden Reaktors (Abb. 2)*

Aus einem Kompressor 1 gelangt die Luft durch ein Reduzierventil 2, den 40 l fassenden Pufferbehälter 3 und ein Rotameter 4 zur dem mit Manometer versehenen Anschluß 6 durch den auch Kohlendioxid oder Stickstoff aus 5 eingeleitet werden. Die Gase strömen durch einen Vorwärmer 7 in den Reaktor 8 zum Zerstäuber. Mit Hilfe des mit inertem Gas oder Luft betriebenen Bleizerstäubers entsteht im Reaktor ein Metall- oder Metalloxidnebel, an dessen Oberfläche die chemische Reaktion stattfindet. Das Furfurol gelangt aus der Flüssigkeitsbürette 18 durch eine Pumpe 19 zu dem im oberen Teil des Reaktors befindlichen Verdampfer 8 und dann zum „Metallnebelkatalysator“. Nach Ablauf der chemischen Reaktion entweichen die Endgase oben, passieren den eisernen Liebigkühler 9 und den kombinierten Büretten-Kühler 10. Dabei wird ein Teil des Materials sedimentiert. Die gasförmigen Komponenten entweichen durch die Spülvorrichtung 12, dann wird — z. B. im Falle des Furan — ein Teil der Gase im Kohleadsorptionsturnsystem 13 aufgefangen. Mittels Rotameter 14 und Gasmesser 15 werden nun Raumgeschwindigkeit und Menge der verbliebenen Gase gemessen. Die Gase entweichen durch eine doppelte Spülvorrichtung 16, 17. Der Druck des Systems wird beim kombinierten Bürettenkühler mittels des Manometers 11 gemessen. Am Zerstäuber kann der Austrittsquerschnitt der Schmelze sowie der die Zerstäubungsenergie liefernden Gase reguliert werden, d. h. auch bei geringer Raumgeschwindigkeit lassen sich große Gasgeschwindigkeiten erzielen.

Der Metallnebel kann auch mit inertem Gasen dispergiert werden, denen zuvor soviel Luft beigemischt wird, wie zur Oxydation der organischen Komponente in optimaler Menge benötigt wird. Am oberen Teil des Reaktors befindet sich ein Verdampfer, der zentral im Reaktor die organische Komponente verdampft und gleichzeitig eine Vorkühlung für den die Endgase ableitenden Teil bewirkt.

Wir haben unsere Methode zur oxydativen Dekarboxylierung des Furfurols ausgearbeitet, halten aber eine Verallgemeinerung des verfahrenstechnischen Prinzips auch zur Anwendung bei anderen Reaktionen für möglich.

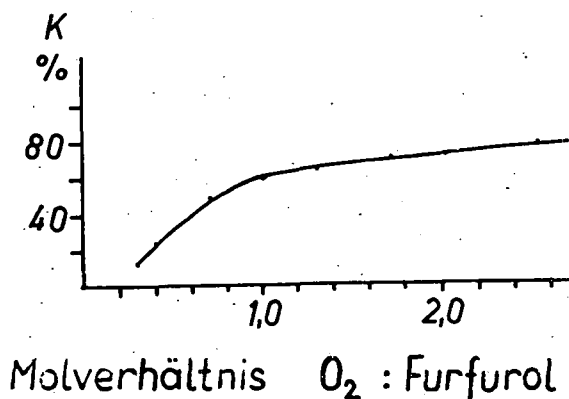


Abb. 3. Abhängigkeit der Konversion vom  $O_2$ -Furfurol-Molverhältnis

### Versuche im Zerstäubungsschmelzbett-Reaktor

Katalysator: 2100 g (10 grammatom) Blei (entspricht 10 mol PbO).

Furfurol-Dosierungsgeschwindigkeit: 100 ml/h (1,21 mol/h).

Die Oxydation erfolgte mit dem Sauerstoff der Luft, der dem zur Zerstäubung benutzten Stickstoff (4 Atm) in entsprechendem Verhältnis untergemengt wurde.

Ergebnisse der Versuche:

Tabelle

O <sub>2</sub> :Furfurol Mol-Verhältnis	K %	P %	A %
0,3	17,9	6,2	34,6
0,4	24,1	8,4	36,8
0,7	50,7	19,3	38,4
1,0	60,2	25,1	41,8
1,3	63,0	29,1	46,2
1,7	69,3	33,0	47,6
2,0	71,4	36,1	50,6
2,5	73,0	39,7	54,5

$$K \text{ (Konversion)} = \frac{\text{umgewandeltes Furfurol in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100.$$

$$P \text{ (Produktion)} = \frac{\text{entstandenes Furan in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100.$$

$$A \text{ (Ausnutzung)} = \frac{P}{K}$$

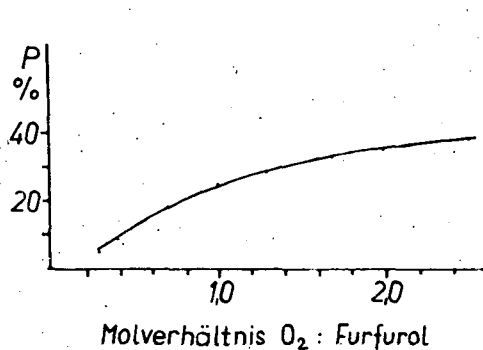


Abb. 4. Abhängigkeit der produktion bezogen auf eingesetztes Furfurol, vom O<sub>2</sub>-Furfurol-Molverhältnis

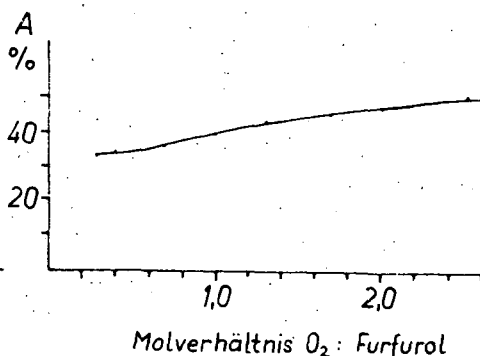


Abb. 5. Ausnutzung =  $\frac{\text{Produktion}}{\text{Konversion}}$ , in Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Furfurol-Molverhältnis

Tabelle I  
Ergebnisse der Versuche mit dem Pyrophor-Blei-Reaktor

Temperatur °C	K <sub>d</sub> %	P <sub>d</sub> %	A <sub>d</sub> %
230	96,5	20,6	21,3
250	98,5	20,5	21,6
270	83,4	33,0	39,6
290	79,2	29,5	36,5

Tabelle II  
Erschöpfung des Oxydationsmittels bei verschiedenen Temperaturen

Eingesetztes Furfurol ml	K <sub>d</sub> %		
	230 °C	250 °C	270 °C
30	100,0	100,0	98,0
55			89,0
60		89,5	
70	94,0		
85			79,5
100	76,5	97,5	68,0
125			67,5
135	74,5	90,0	
155			65,0
170	61,5	83,0	
180			44,0
200	58,5	51,5	30,0

$d$  = durchschnittlich

$$K \text{ (Konversion)} = \frac{\text{umgewandeltes Furfurol in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$P \text{ (Produktion)} = \frac{\text{entstandenes Furan in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$A \text{ (Ausnutzung)} = \frac{P}{K}$$

#### Literatur

- [1] a) Mészáros, L.: Complete catalytic laboratories, Vol. 1. Part 1—2. (József Attila University — Metrimpex-Labor, Budapest, 1963, 1965.) 299 p. Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1. (1962).  
 b) Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 6, 97 (1960).
- [2] Milas, N. A., W. L. Walsh: J. Amer. Chem. Soc. 57, 1389 (1935).
- [3] a) Mészáros, L.: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. XVII. Internationaler Kongress für Reine und Angewandte Chemie. München, 4. Sept. 1959.  
 b) Mészáros, L.: Ein Verfahren zur Herstellung von Furan aus Furfurol in der Dampfphase im Rohrofen mit Katalysator-Schmelzen. XVII. Internationaler Kongress für Reine und Angewandte Chemie. München, 4. Sept. 1959. Zusammenfassung: Angew. Chem. 72, 48 (1960).

- c) Mészáros, L.: Chem. Techn. **14**, 607 (1962); Hung. Pat. 146,818 (1958).
- d) Mészáros, L.: Magy. Kém. Folyóirat **66**, 369 (1960); Hung. Pat. 151,590 (1961).
- [4] Mészáros, L.: Eljárás és berendezés heterogén fázisú szerves kémiai reakciók végrehajtására. (Verfahren und Apparatur zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in heterogener Phase.) Hung. Pat. 153,189 (1966).
- [5] Mészáros, L.: Procedure and apparatus for the accomplishment of heterogeneous organic reactions. Britische Patentanmeldung, 1966.
- [6] Mészáros, L.: Verfahren und Einrichtung zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in heterogenen Phasen. Deutsche Patentanmeldung, 1966.
- [7] Mészáros, L.: Nagyteljesítményű szabályozható porlasztótömb, valamint üzemelés nehezen porlasztható anyagok porlasztására. (Leistungstarker regulierbarer Zerstäubungsblock, und Betriebsprozess für Zerstäubung schwer pulverisierbarer Materialien.) ME-706, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [8] Mészáros, L.: A Grignard és más fémorganikus vegyületek, könnyű- és nehézfémalkoholátok folyamatos előállítására eljárás és készülék. (Verfahren und Apparatur für fortlaufende Herstellung Grignard- und metallorganischer Verbindungen der leichten und schweren Metallalkoholate.) ME-761, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [9] Mészáros, L.: Eljárás és berendezés kémiai reakciók szikraforgácsolással történő kivitelezésére. (Verfahren und Apparatur für Durchführung chemischer Reaktionen mit Funkenzerspannung.) ME-773, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [10] Mészáros, L.: Method and apparatus for dispersing particles. ME-695, britische Patentanmeldung (Trust der Chemieindustrie), 1966.
- [11] Mészáros, L.: Process and apparatus for the removal of liquids. ME-695, britische Patentanmeldung Metrimpex Aussenhandelsunternehmen, 1965.
- [12] Mészáros, L.: Eljárás és berendezés folyadék, különösen elektrolitoldatok és olvadékok, továbbá képlékeny anyag, valamint anyagalmaz elmozdítására, főként áramoltatás, diszpergálás, illetve alakváltoztatás céljából, valamint organometall vegyületek előállítása érdekében. (Verfahren und Einrichtung insbesondere für die Verschiebung von Elektrolytlösungen und Schmelzen, ferner von bildsamen Stoffen sowie Stoffaggregaten, insbesondere für Stromungs-, Dispergierungs- bzw. Formänderungszwecke, sowie zur Herstellung von Organometall-Verbindungen.) ME-695, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [13] Mészáros, L.: Procédé et dispositif pour déplacer notamment des produits ayant une certaine fluidité. ME-695 französische Patentanmeldung (Metrimpex Aussenhandelsunternehmen), 1966. Französisches Patent Nr. 1480 209.
- [14] Mészáros, L.: Procedimento e dispositivo in particolare per lo spostamento di soluzioni elettrolitiche e di fusioni, inoltre di sostanze plastiche come pure di aggregati di sostanze, in particolare per scopi di fluidizzazione, di dispersione rispettivamente di variazione di forma, come pure per la produzione di composti organometallici. ME-695, italienische Patentanmeldung (Metrimpex Aussenhandelsunternehmen), 1966.
- [15] Mészáros, L.: Förfarande och anordning för beförderung av vätskor, särskilt elektrolytlösningar och smältor, och av plastiska material och materialaggregat, särskilt för strömnings-, dispergerings- och formförändringsändamål, samt för tillverkning av organometallföreningar. ME-695, schwedische Patentanmeldung (Trust der Chemieindustrie), 1966.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЫЛЕННЫХ ПЛАВОВ МЕТАЛЛА

Л. Месарош и Ш. А. Гильде

Авторы составили реактор такого типа в котором малейшие обрывки тумана металлов приготовились при помощи распыления плавов металлов с низкой и высокой точками плавления. Металлические частицы играют роль катализаторов или химических агентов. Обеспечилось непрерывное восстановление катализатора в реакторе. В реакторе окислительно-каталитическая реакция на поверхности металла и химическая реакция на поверхности металлической окиси имеют место при очень выгодных условиях передачи тепла и по значительны поверхностям. Окислительно декарбоксилирующая реакция фурфурола-фурана служила моделью. Метод имеет очень широкий круг употребления.





## VERWENDUNG VON FURFUROL. XI

### Reaktoren zur Herstellung von Furan und Pyrophoren Metallen in der heterogenen Dampfphase

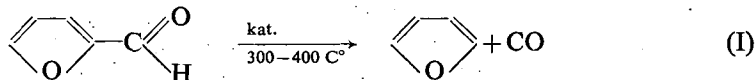
Von L. MÉSZÁROS und GY. SCHÖBEL

Institut für angewandte Chemie der Attila József-Universität Szeged

(Eingegangen am 2. Mai, 1968)

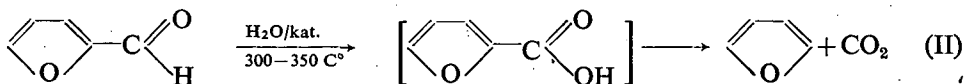
Ein Verfahren zur oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol zu Furan mit Anwendung von Metalloxyden, z. B. Bleioxyd als Oxydationsmittel. Das hierbei entstehende pyrophore Blei kann in einem quasi-kontinuierlichen Prozess wieder oxydiert werden, oder aber als solches Verwendung finden, so zu Synthesen WÜRTZ-schen Typs oder zu Strahlungsschutzzwecken. Ein Laboratoriums-apparat und ein Reaktor in kleinbetrieblichem Maßstab werden bwschrieben.

Zur Herstellung von Furan aus Furfurol mit kontinuierlich funktionierenden katalytischen Methoden in der Dampfphase sind zahlreiche Methoden bekannt. Die in industrieller Hinsicht in Betracht kommenden Verfahren lassen sich in zwei große Gruppen unterteilen: In die erste Gruppe gehören jene, wo das Furfurol einer katalytischen Dekarboxylierung unterworfen wird, welcher Vorgang nach der folgenden allgemeinen Gleichung vor sich geht (I):



Nach dem Verfahren von WILSON (1a, b) ist die katalytische Dehydrogenisierung des Furfurols mit Hilfe eines Ni- oder CO-Katalysators bei 280—290 °C im Wasserstrom möglich. Die Metalloxyde der VIII. Kolumne des Periodischen Systems haben sich bei atmosphärischem oder Unterdruck im sauerstofffreien Medium oder im gelinden Wasserstoffstrom im allgemeinen als geeignete Katalysatoren zur Furfurol-Dekarboxylierungsreaktion erwiesen [1c, d].

Bei der anderen Gruppe der Furandarstellung fällt Furankarbonsäure als Zwischenprodukt, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen instabil ist und mittels Dekarboxylierung Furan liefert (II). Der Prozeß wird meistens in Gegenwart von Wasserdampf, unter Sicherung reduktiver Verhältnisse, fallweise im Wasserstoffstrom durchgeführt [2].



In Fortführung dieses Themas haben wir — wie bereits früher berichtet [3] — mit den bisherigen Traditionen brechend — die Furandarstellung nicht auf reduzierendem, sondern auf oxydativem Wege verwirklicht. Den Anlaß zur Ausarbeitung dieses Verfahrens ergab die Erkenntnis, daß auch die Herstellung des

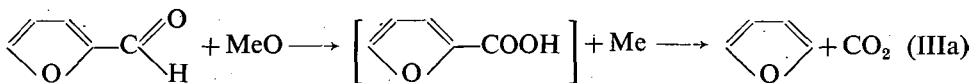
Maleinsäureanhydrids aus Furfurol über Furankarbonsäure erfolgt. So haben wir das Furfurol partiell mit Luft zu Furankarbonsäure oxydiert, die bei den angewandten Temperaturen durch thermische Zersetzung zu Furan dekarboxyliert wird.

Die benutzten Katalysatoren:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  sind leicht zu handhabende oxydative Katalysatoren, die einzeln oder kombiniert zur Anwendung gelangen können. Der Vorgang ist in betrieblichem Maßstabe relativ leicht realisierbar und sicherer als die im Beisein von Wasserstoff-Gas oder mit Entstehung von WASSERSTOFF ablaufenden Verfahren.

Die Anwendung von Metallschmelze-Katalysatoren bedeutete im Vergleich zu den Oxydationskatalysatoren einen weiteren Fortschritt [4]. Namentlich mit den Blei- und Wismutschmelze-Reaktoren haben wir gute Ergebnisse erzielt [5]. Bei diesen Verfahren wird ein Gemisch von Furfurol Dampf und Luft durch Blei- oder Bismuth-Schmelze geperlt, wobei eine Dispersion entsteht, deren disperse Phase ein aus Furfurol Dampf und Luft bestehendes Gasgemisch in einem Medium von flüssigem Blei (oder Bismuth) ist. Beim Zustandebringen eines entsprechenden Gasdispersion bildet sich an der Phasengrenze zwischen sauerstoffhaltigem Reaktionsgemisch und Blei eine Bleioxydmembran, welche das Furfurol zu Furankarbonsäure oxydiert, die unter den gegebenen Temperaturbedingungen zu Furan dekarboxyliert wird. Das Metalloxyd wird zu Metall reduziert und so regeneriert.

Dieses Verfahren ist sicherer als die Anwendung von festen Oxydationskatalysatoren, weil die Metallschmelze mit ihrer um Grössenordnungen höheren Wärmeleitfähigkeit auch eine temperaturregulierende Rolle spielt. Bei den Schmelzbett-Reaktoren ist die Möglichkeit einer lokalen Übererwärmung nahezu vollkommen ausgeschlossen. Hieraus erklärt es sich, daß im Laufe der Reaktion keine so hochgradige Verharzung auftritt wie im Falle der mit festen Katalysatoren arbeitenden Methoden. Mit dem Gadispersionsverfahren ist jedoch keine so große Berührungsfläche zu sichern wie mit den festen Metalloxydkatalysatoren. Die auf die Gewichtseinheit entfallende Kontaktfläche und Produktionskapazität der als Katalysator benutzten Bleischmelze ist also kleiner als die der festen Kontaktstoffe.

Läßt man das Furfurol bei 250–300 °C durch gewisse Metalloxyde strömen, so werden diese bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Metalles — bei gleichzeitiger Entstehung von Furan und Kohlendioxyd — zu reinem pyrophoren Metall reduziert (IIIa).



Bei dieser Reaktion (IIIa) wirkt der bei der katalytischen Oxydation angewandte Metalloxydkatalysator als Oxydationsmittel, welches nach beendeter Reaktion regenerierbar ist. Wird das Metalloxyd als Katalysator verwendet, so spielen sich Metalloxydregeneration und Furfurol oxydation simultan im gleichen Raum ab. Im Falle des schon erwähnten Schmelzbett-Reaktors haben wir diese Prozesse räumlich separiert; in den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde die Furfurol oxydation und die Regenerierung zeitlich getrennt.

Zwecks Durchführung der Reaktion (IIIa) haben wir die Oxyde von Pb, Hg, Bi, Cd und Ag untersucht. Zur Oxydierung des Furfurols eignen sich jene Metalloxyde am besten, die den folgenden beiden Forderungen Genüge tun:

a) Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Metalles soll die thermische Stabilität des Metalloxyds hinreichend groß sein, um in beträchtlicher Menge angereichert werden zu können.

b) Das Metall muss eine entsprechend große Oxydationsfähigkeit besitzen. Von den wenigen angeführten Metallen entspricht das Silber der ersten Forderung nicht, während Zink und Zinn dem zweiten Kriterium nicht genügt. Nach unseren Untersuchungen sind zur Furanbereitung  $\text{PbO}$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  am besten geeignet [6].

Die Oxydation mit Metalloxyden erweist sich in mehrfacher Hinsicht als vorteilhaft. Während das mit Oxydationskatalysatoren arbeitende Verfahren gegen geringfügigen Veränderungen der Parameter empfindlich ist, ist der mit Metalloxyden durchgeführte prozess unempfindlich, so daß das nicht umgewandelte Furfurol rein bleibt und erneut eingespeist werden kann. Das Furfurol verhartzt nämlich auf  $\text{O}_2$  leicht, auf in mobilisierbarem Metalloxyd gespeicherten Sauerstoff aber schwerer.

Bei der Oxydation mit Bleioxyd und Wismutoxyd entstand pyrophores Blei bzw. pyrophores Wismut. Wir haben auch die Eigenschaften und das Anwendungsgebiet des pyrophoren Bleis untersucht. Mit Hilfe von pyrophorem Blei konnten nach einem Radikal-Mechanismus ablaufende Synthesen WÜRTZschen Typs verwirklicht werden: z. B. war es möglich, auf diese Weise aus Benzylchlorid 1,2-Diphenyläthan; aus Benzoesäurechlorid Benzyl; aus Nitrochlorbenzol Dinitrodiphenyl, aus Chloressigsäure Bernsteinsäure, aus Chlorpropionsäure Adipinsäure und aus Chlorpromazin Bispromazin hergestellt werden. Der Vorteil der mit pyrophorem Blei durchgeführten Synthesen ist, dass sie bei gewissen Stoffen auch in wässrigem Medium bei Raumtemperatur anwendbar sind. Die Methode scheint — unseren bisherigen Befunden zufolge — einer Verallgemeinerung zugänglich [7]. Das feindisperse pyrophore Blei kann auch auf anderen Gebieten erfolgreich Anwendung finden, z. B. in Kunststoff eingebettet läßt es sich zur Herstellung dünnerer, für Strahlenschutz zwecke geeigneter Kunststoff folien oder Platten von geringem spezifischen Gewicht verwenden. Die Möglichkeiten der Verwertung des pyrophoren Bleis werden in einer späteren Arbeit besprochen.

Das im Laufe der Reaktion Furfurol  $\rightarrow$  Furankarbonsäure  $\rightarrow$  Furan aus Metalloxyd entstandene pyrophore Metall kann bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt im Luftstrom zu reinem Metalloxyd mit großer spezifischer Oberfläche regeneriert werden (IIIb) und so mehrmals Verwendung finden.

Während der Reaktion und Regeneration kann aber eine so grosse Hitzeentwicklung auftreten, dass ein Teil des pyrophoren Metalls (z. B. Blei) schmilzt. Die Entstehung von Bleitropfen ist für den Regenerationsprozeß ungünstig und muß nach Möglichkeit vermieden werden. Zu hohe Temperaturen sind auch deshalb nachteilig, weil sie zur teilweisen Verbrennung der organischen Stoffe führen können, deshalb muß die Reaktionstemperatur unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Metalles gehalten werden, was durch Verdünnung der Komponenten mit inertem Gas bzw. Wasserdampf, durch entsprechende Regulierung der Dosierungsgeschwindigkeit, bzw. bei der Regeneration durch Regulieren der Geschwindigkeit des Luftstromes zu sichern ist. Die Schmelzebildung lässt sich durch Zugabe von pulverförmigen Hilfstoffen, wie z. B. Titanoxyd, Aluminiumoxyd oder Kaolin zum Metalloxyd verhüten bzw. beschränken, da so die Dichte der Wärmequelle niedriger wird.

Mit dieser Methode kann der Zyklus Bleioxyd  $\rightarrow$  pyrophores Blei  $\rightarrow$  Bleioxyd

zahlreiche Male wiederholt werden. Die Regenerationsdauer ist im Verhältnis zur Produktionsdauer kurz. Wir haben uns bei der Reaktion eines Zwillingsreaktors bedient: während in dem einem Reaktor die Produktion läuft, besorgt der andere die Regenerierung der anorganischen Komponente. Die Arbeit ist in chemischer Hinsicht periodisch, ist aber in der Durchführung kontinuierlich zu nennen, da ja auch im katalytischen Prozeß die Regenerationsdauer eine gewisse Periodizität heroorruft.

Das entstandene Furan wird auf Aktivkohle adsorbiert von dieser mit Wasserdampf desorbiert und bei 0°C kondensiert. Der Adsorption-Desorptionsvorgang spielt neben der Isolierung auch als Reinigungsoperation eine Rolle. Wird das als einziges in bedeutenderer Menge entstehende gasförmige Nebenprodukt, das  $\text{CO}_2$ , mit Lauge ausgewaschen, so wird nach der Verflüssigung technisch reines Furan erhalten. Ein besonderer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist, daß auch aus wässrigen Lösungen mit einem nur wenige Prozent betragenden Furfurolgehalt Furan zu gewinnen ist, d. h. auf diese Weise auch die Verwertung von Abwässern mit geringem Furfurolgehalt möglich wird.

### Experimenteller Teil

Die Furanherstellung aus Furfurol geschah in den vorliegenden Untersuchungen durch Oxydation mit Bleioxyd. Es sollten die Umstände der Reaktion geklärt und

die zur Aufarbeitung gelangenden, auch in industrieller Hinsicht in Betracht kommenden Reaktionskomponenten ausgewählt werden. Untersucht wurden die Einführung des Bleioxyds auf Trägern, sowie zur Einführung ohne Träger geeignete poröse Keramikgefäße und Metallschälchen. Als Träger wurden poröse Keramik, Silikagel und Aluminiumgrieß benutzt. Im Interesse einer Kapazitätserhöhung erweist sich das Schälchensystem als am günstigsten, wo die einzelnen Schälchen mit Bleioxyd maximal bis zu 15 mm Höhe beschickt werden.

Die Schälchen nach Abb. 1/a, b, c, d und e bestehen aus porösem Keramikmaterial, die in Abb. 1/g gezeigten aus Eisen. Sie können im Rohrreaktor zwecks Sicherung eines günstigen und reproduzierbaren aerodynamischen Reaktorwiderstandes in beliebiger Variation eingesetzt werden, z. B. nach der Anordnung von Abb. 1/f. Sehr gut bewährt hat sich die wendeltreppenartige Schalenträgerform Abb. 1/h, welche die obigen Gesichtspunkte ideal in sich vereint und auch einer

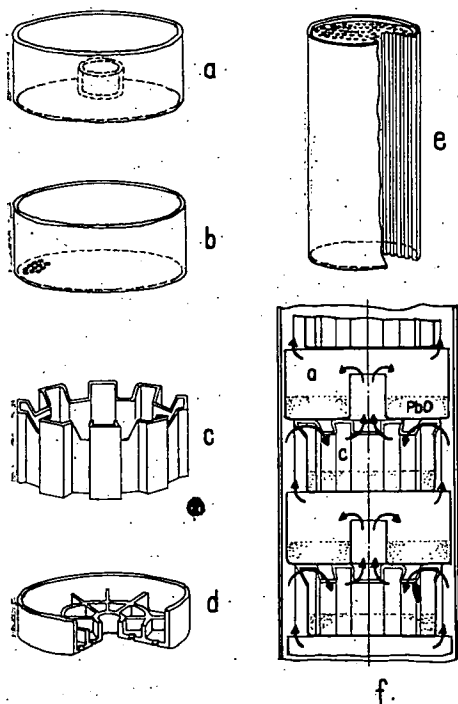


Abb. 1 a-f

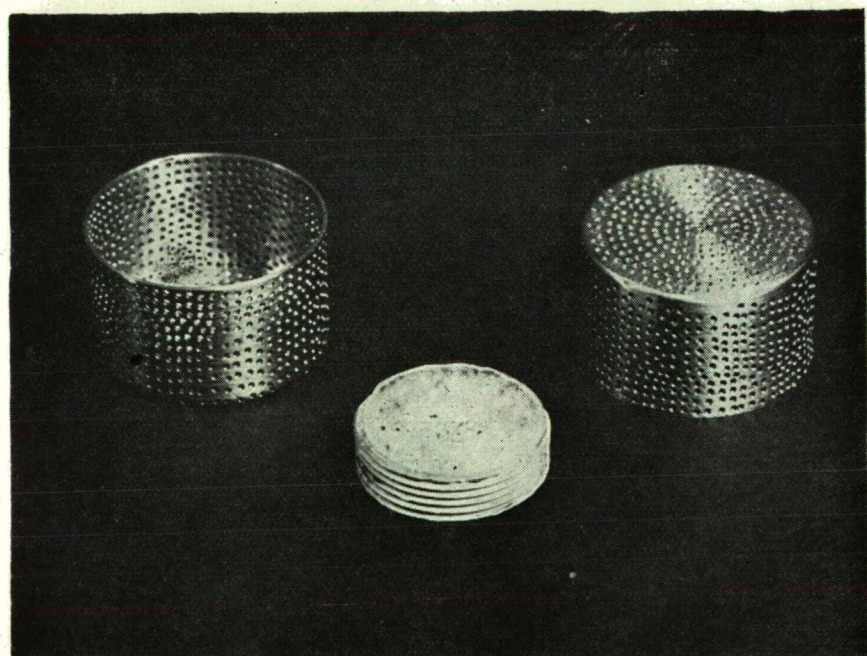
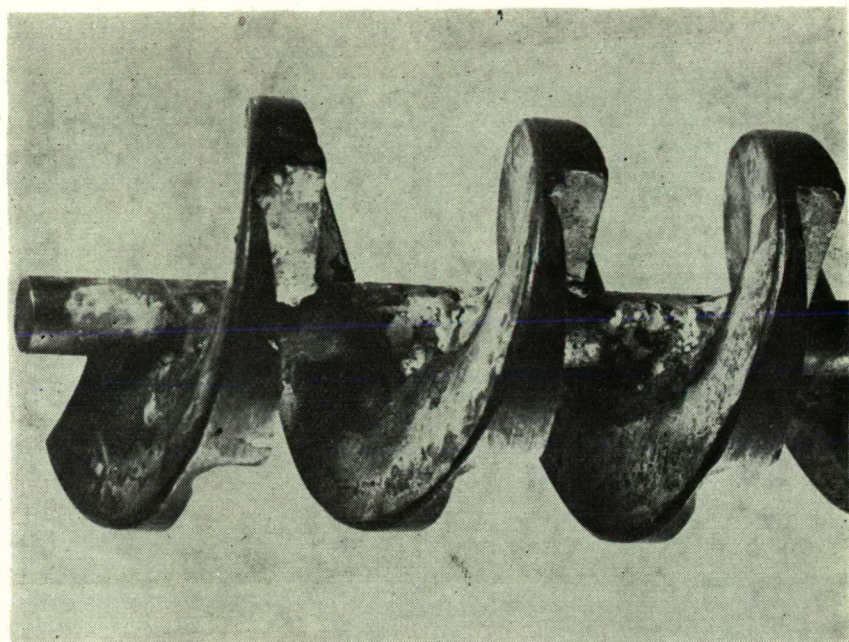


Abb. 1 g—h



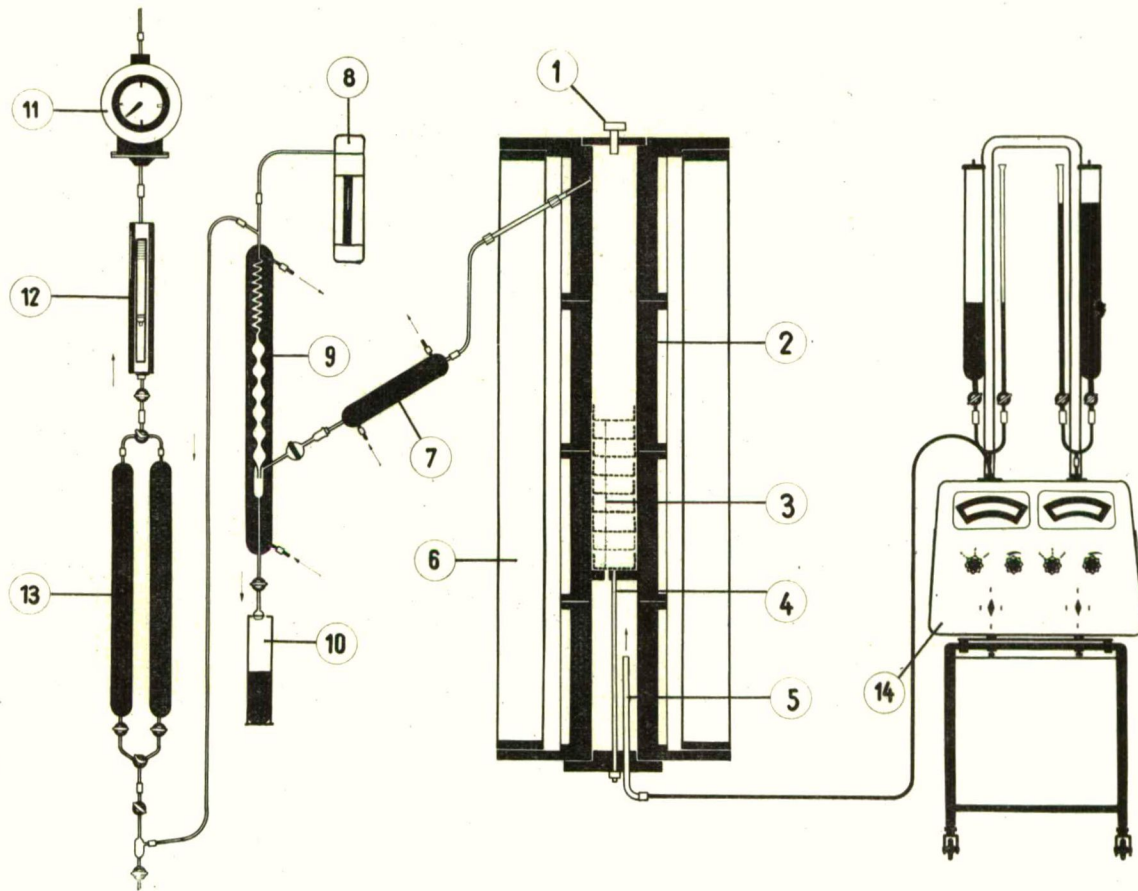


Abb. 2. Apparat zur Herstellung von Furan und pyrophorem Blei im Laboratoriumsmaß: 1 Dichtungsrohr zur Einführung des gestreckten Thermoelementes; 2 Aluminium-Heizblock; 3 Katalysator schälchen 4 Rohr zur Einführung des gestreckten Thermoelementes mit Dichtung; 5 Furfuroleinführung; 6 Perlitschicht Wärmeisolator; 7 Metallener Liebig-Kühler; 8 Phototransistorisierter Druckanzeiger; 9 Kombinierte Kühlbürette; 10 Mensur; 11 Gasometer; 12 Rotameter; 13 Kohlenturm; 14 Speisepumpe

Vergrößerung für Betriebsmaßstäbe zugänglich ist, da die Füllung durch einfaches Herausheben möglich ist. Als Oxydationsmittel diente Minium in 2,85 mol Bleioxyd entsprechender Menge, unverdünnt in den Reaktor gefüllt, da auch das entstandene pyrophore Blei untersucht wurde. Das Bleioxyd wurde in Keramikschälchen eingeführt, um wegen der lockeren, flachen Füllung eine eventuelle Verschmelzung zu vermeiden.

### 1. Herstellung von Furan aus Furfurol durch Oxydation mit Bleioxyd im Laboratoriums-Maßstab

Die Reaktion wurde in dem in Abb. 2 dargestellten Apparat durchgeführt. Das Oxydationsmittel (650 g Minium, 2,85 mol entsprechend) wurde, in perforierte Katalysatorschälchen (3) gefüllt, in das gußeiserne Reaktorrohr mit 2300 ml Katalysatorraum eingetragen. Die Heizung des Reaktors besorgten vier einzeln heizbare Heizblöcke [2]. Die Temperatur der Reaktorwand wurde mit Eisen-Konstantan-Thermoelementen gemessen, bzw. mit Hilfe eines Fallbügel-Thermoregulators an vier Stellen des Heizblockes reguliert. Die Achsentemperatur unseres Reaktors war mit Hilfe eines sog. „gestreckten Thermoelemente“ [1] auch kontinuierlich meßbar.

In dem auf die gewünschte Temperatur (230, 250, 270 bzw. 290 °C) geheizten Reaktor wurde das Furfurol (100 ml/h) mit Hilfe einer Speisepumpe (14) in den am Boden des Reaktorrohres befindlichen Verdampfer eingespritzt. Der Furfurol-dampf passiert das mit Bleioxyd gefüllte Reaktorrohr und es spielen sich Oxydation und Dekarboxylierung ab.

Die Reaktionsprodukte und das nichtumgewandelte Furfurol passieren den metallenen Liebig-Kühler [7] und die Kondensbürette [9], Wasser und Furfurol werden kondensiert, während das Furan und das entstandene  $\text{CO}_2$  in den Kohlenturm [13] gelangen. In dem Turm wird das Furan an Aktivkohle adsorbiert, während das  $\text{CO}_2$  durch einen Gasometer [11] aus dem System entweicht. Das Furan wird mit Wasserdampf von der Aktivkohle desorbiert. Der Katalysator wird zwischen zwei Reaktionsperioden bei 180–200 °C mittels 1000 Liter Luft — mit überhitztem Wasserdampf von gleichem Volumen, verdünnt — bei einer Geschwindigkeit von 250–300 l/h regeneriert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I und Abbildung 3 enthalten.

Zwecks Untersuchung der Erschöpfung des Oxydationsmittels wurde die bis zur Einspeisung von 200 ml Furfurol nicht

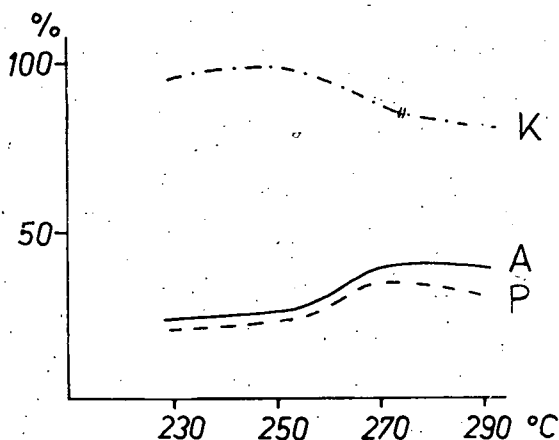


Abb. 3. Abhängigkeit der Konversion, Produktion und Ausnutzung von der Temperatur

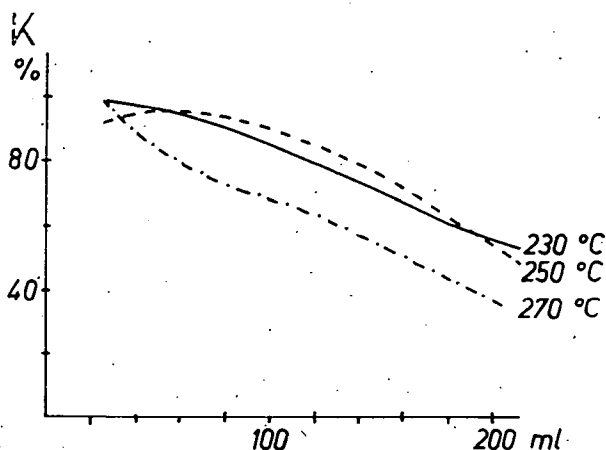


Abb. 4. Erschöpfung des Oxydationsmittels bei verschiedenen Temperaturen

umgewandelte Furfurolmenge bei 230, 250 und 270 °C gemessen und auf Grund dessen die Konversion berechnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle II und Abb. 4 zusammengefaßt.

Nach unseren experimentellen Befunden ist das Furfurol mit Bleioxyd oxydierbar. Mit der Oxydation ist unter den angewandten Reaktionsbedingungen Furan und pyrophores Blei zu gewinnen. Mit dem in unseren Versuchen benutzten Reaktors von 2300 ml Katalysatorraum inhalt und bei einer Dosierungsgeschwindigkeit von 100 ml/h Furfurol was die maximale Furanausbeute, d. h. 39,6% ige Ausnutzung (A), bei 270 °C zu erreichen.

## 2. Apparat zur Herstellung von Furan und pyrophorem Blei in kleinbetrieblichem Maßstabe

Im Anschluß an unsere Laboratoriumsversuche haben wir einen Apparat für kleinbetriebliche Zwecke mit einem Katalysatorraum von 60 Liter zur Herstellung von Furan und pyrophorem Blei entwickelt (Abb. 5). Raumansprüche der Einrichtung: Grundfläche 2 m × 6 m, Höhe 3,5 m.

Das wässrige Furfurol gelangt aus dem Verdampfer [11] in den dampfgeheizten [1] und dann in den elektrisch geheizten Furfurolampf-Überhitzer [4], von wo es in den Reaktor [5] eintritt und in Kontakt mit dem Bleioxyd unter Bildung von pyrophorem Blei in Furan umgewandelt wird. Die Endgase gelangen durch die Liebig-Kühler [7 und 8] in den zur Trennung von Furfurol, Wasser und Furan dienender, mit einem Speisetrichter versehenen Scheidetrichter [10], das nicht umgewandelte Furfurol und das im Laufe der Reaktion entstandene Wasser gelangt in kondensiertem Zustand in den mit überhitztem Dampf geheizten Duplikatod um von dort erneut eingespeist werden zu können. Durch die Montieröffnung



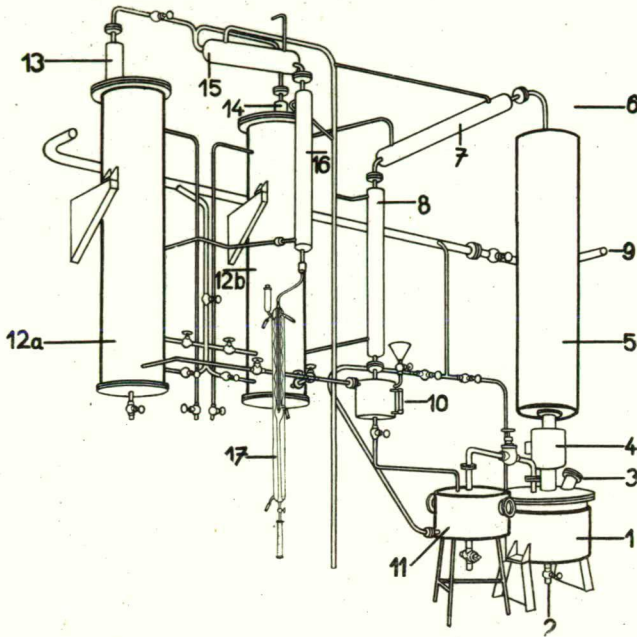


Abb. 5. Kleinbetrieblicher Apparat zur Herstellung von Furan und pyrophoren Blei

1 Dampfgeheizter Furfurol damps-Übererhitzer; 2 Automatischer Abblaser des Duplikators; 3 Montieröffnung; 4 Elektrisch geheizter Dampf-Übererhitzer; 5 Reaktor (mit 60 Liter Katalysatorvolum und 1-Liter-Schalen); 6 Ausführung des Reaktionsgemisches; 7, 8 Metallene Liebig-Kühler; 9 Leitung für überhitzten Dampf; 10 Metallener Scheidetrichter zur Trennung von Furfurol, Wasser und Furan mit Dosierstrichter; 11 Verdampfer-Duplikator; 12 Adsorptions-Kohlentürme; 13, 14, 15, 16 Liebig-Kühler; 17 Kondens bürette

kann das eventuell angesammelte Wasser abgesaugt werden. Der Widerstand der Zwischenleitungen der Einrichtung [10, 11, 12] muß wesentlich grmßer sein als der Luftwiderstand des Reaktors, weil sonst die Dämpfe nicht zum Reaktor, sondern in entgegengesetzter Richtung strömen. Aus dem metallenen Scheidetrichter gelangen das Furan und  $\text{CO}_2$  in den Kohlenturm [12a, 12b], wo eine inneren Spirale Dampfheizung oder Wasserkühlung ermöglicht. Bei der Adsorption wird gekühlt, während der Desorption mit Dampf von 7 at geheizt. Bei der Desorption bedarf es des Kühlers [13, 14], um das Wasser zum Kondensieren zu bringen und nur das Furan und  $\text{CO}_2$  in den Wasserkühler gelangen zu lassen [15, 16]. Das Furan wurde unter Kühlung bei  $0-20^\circ\text{C}$  in der Kondensbürette aufgefangen. Die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse waren auch unter kleinbetrieblichen Bedingungen reproduzierbar und ließen eine 40%ige Ausbeute erzielen.

Bei den in ktlinbetrieblichem Maßstabe durchgeführten Versuchen haben wir zur Vermeidung der großen Wärmeentwicklung das Bleioxyd mit Aluminiumoxyd und das Furfurol mit Wasserdampf verdünnt zur Anwendung gebracht.

Mit der vorliegenden Arbeit ist das Thema noch nicht erschöpft, wir halten die Untersuchung weiterer Parameter für notwendig, so z. B. die Auswahl der optimalen Reaktorlänge und Raumgeschwindigkeit; auch die erreichten Produktions-

werte sollen erhöht werden. Hier sei erwähnt, daß unter industriellen Verhältnissen das zurückgewonnene, sowie das in dem entstandenen Wasser befindliche Furfurol auch zur weiteren Furanerzeugung verwertbar ist.

### *Zusammenfassung*

Aus Furfurol ist Furan industriell mit heterogenkatalytischen Methoden in der Dampfphase im reduzierenden Milieu hergestellt worden. Bei der heterogenkatalytischen Erzeugung des betrieblich aus Furfurol hergestellten Maleinsäureanhydrids in der Dampfphase welche über mehrere partiell Oxydationsstufen verläuft hat man als Zwischenprodukt u. a. auch das Furan vorausgesetzt. Es ist uns gelungen, ein Verfahren zur oxydativen Dekarboxylierung des Furfurols auszuarbeiten, das auch in betrieblichem Maßstab ausführbar ist. Furfurol kann u. a. mit Bleioxyd oder Wismutoxyd oxydiert werden, wobei pyrophores Blei oder pyrophores Wismut entsteht. Das pyrophore Metall kann mit Luft reoxydiert werden oder es ist als eine neue, wertvolle, auch großbetrieblich herstellbare Erscheinungsform des Metalls auch selbständig verwertbar. Der Vorteil des Verfahrens ist, daß das Furfurol in Gegenwart des mobilisierbaren Sauerstoffs der Metalloxyde weniger verhartet als im Beisein von Sauerstoffgas.

Von den Verwendungsmöglichkeiten des pyrophoren Bleis seien die nach einem Radikal-Mechanismus ablaufenden WÜRTZschen Synthesen erwähnt, mit welcher Methode aus Benzylchlorid 1,2-Diphenyläthan, aus Benzoessäurechlorid Benzyl, aus Nitrochlorbenzol (*o*-, *m*- und *p*.) Dinitro-Diphenyl aus Chloressigsäure Bernsteinsäure, aus Chlorpropionsäure Adipinsäure und aus Chlorpromazin Bis-Promazin hergestellt werden konnten. Ein Vorteil der mit pyrophorem Blei durchgeführten Reaktionen WÜRTZschen Typs besteht darin ist, daß sie im gegebenen wissen Fällen auch in wässrigem Medium bei Raumtemperatur durchführbar sind. Ein bedeutendes Anwendungsgebiet für pyrophores Blei kann die Herstellung von in Kunststoff oder Gummi eingebetteten plastischen Strahlenschutzfolien oder -platten kleinen spezifischen Gewichts bedeuten.

Die Metalloxyde wurden in den Versuchen auf Silikagel- und Aluminiumoxyd-Trägern bzw. in Schälchen zur Reaktion gebracht. Letztere Methode eignet sich zur Anwendung in vergrößertem Maßstab. Werden unserem Metalloxyd neutrale Stoffe beigegeben, bzw. der Furfurol Dampf mit inertem Gas oder Wasserdampf verdünnt, so kann die Dichte der Wärmequelle im Reaktor herabgesetzt werden, was sich im Falle der Vergrößerung der Reaktionswärme bei den Ausführung des Apparates im Betriebsmaßstab als nötig erweisen kann.

Als Optimale Reaktionsbedingungen fanden wir: 270 °C mit einer Einspeisegeschwindigkeit des Furfurols von 100 ml/h unter Anwendung eines Reaktionsraumes von 2300 ml, mit 39,6% Ausbeute. Das Verfahren ist bei den gegebenen Konversionsverhältnissen ökonomisch. Die se erste Mitteilung über dieses Thema hat die Möglichkeiten noch nicht erschöpft; doch ist von einer Anwendung des Verfahrens im Betriebsmaßstab auch mit den gegenwärtigen Produktionsparametern eine Verbesserung der erreichbaren Wirtschaftlichkeit zu erwarten.

# Literatur

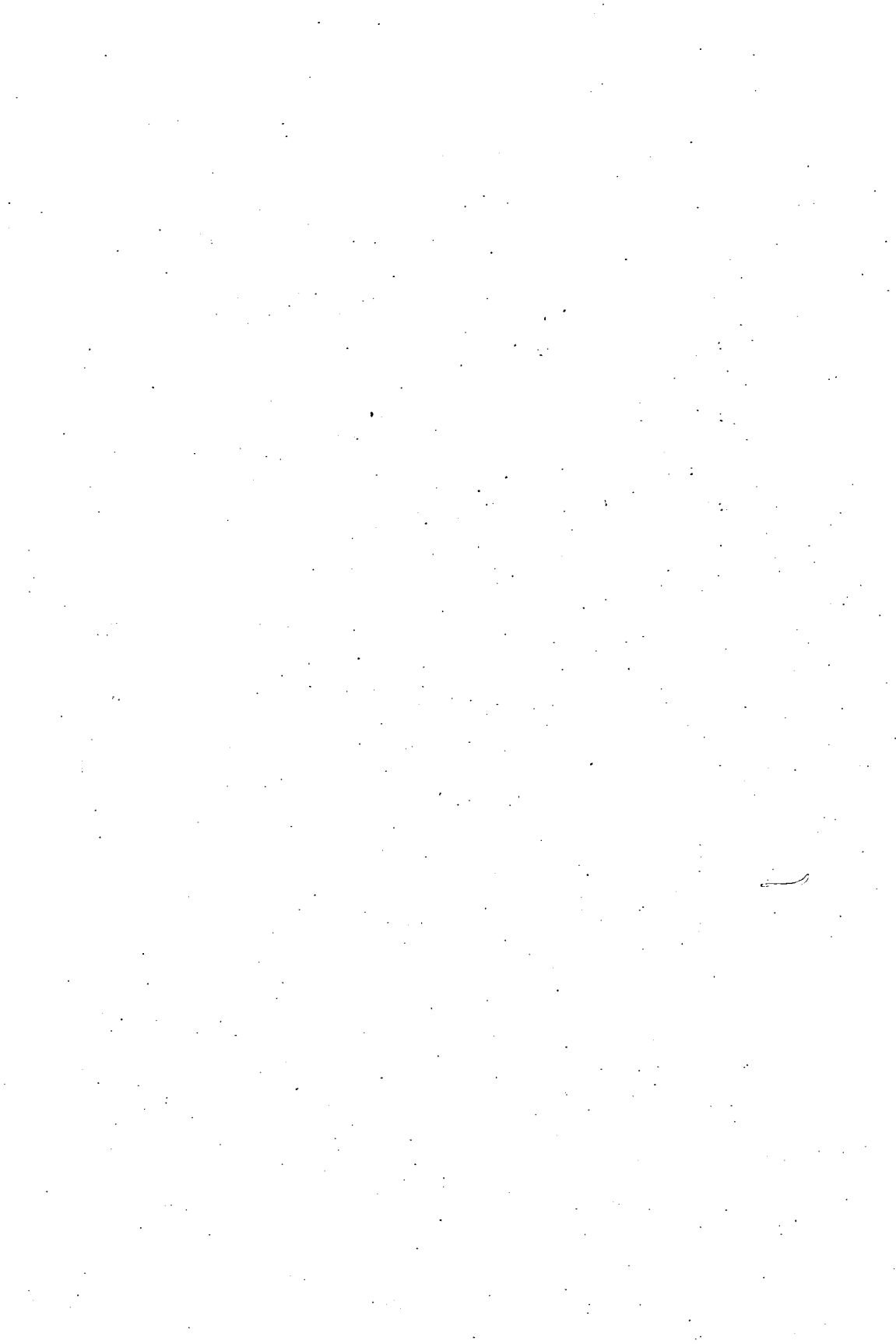
- [1] a) Wilson, Ch. L.: J. Chem. Soc. **1945**, 61.  
b) Wilson, Ch. L.: Brit. P. 553, 175; C. A. **38**, 4963<sup>2</sup> (1944).  
c) Codignola, F., M. Piacenza: Ital. P. 421,626; C. A. **43**, 5047g (1949).  
d) Copelin, H. B., D. I. Garnett: U. S. P. 3,007,941 (1959); C. A. **56**, 7281c (1962).
- [2] a) Whitman, G. M.: U. S. P. 2,374,149 (1945); C. A. **40**, 366<sup>1</sup> (1946).  
b) Vándor, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **3**, 169 (1953).  
c) Karmilciks, A., S. Hillers: Trudy Inst. Lesokhoz., Problem, Akad. Nauk Latv. SSR **12**, 251 (1957); C. A. **52**, 20773b (1958).  
d) Böls, Gy.: Hung. P. 132,763 (1944); C. A. **43**, 4301i (1949).
- [3] a) Mészáros, L.: G. Fodor: Hung. P. 146,868 (1959).  
b) Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **6**, 97 (1960).
- [4] Mészáros, L.: Magyar Kém. Folyóirat **66**, 369 (1960).
- [5] a) Mészáros, L.: Hung. P. 146,910 (1958).  
b) Mészáros, L.: Hung. P. 148,641 (1959).
- [6] a) Mészáros, L.: Hung. P. 151,590 (1961).  
b) Mészáros, L.: D. R. P. 1,180,531 (1964).  
c) Mészáros, L.: U. S. P. 3,278,296 (1966).  
d) Mészáros, L.: French P. 1,390,406 (1964).  
e) Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, Suppl. II. 1—602 (1962).
- [7] a) Mészáros, L.: Hung. P. 152,090 (1964).  
b) Mészáros, L.: Magyar Kém. Folyóirat **73**, 91 (1967).

## РЕАКТОРЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФУРАНА И ПИРОФОРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Месарош и Ш. А. Гильде

Из фурфурола фуран был получен технически в газовой фазе гетерогенными каталитическими методами в редуцированной обстановке. В гетерогенном каталитическом приготовлении в газовой фазе малеинового ангидрида фуран был предположен как один из меж-продуктов нескольких парциальных окислительных шагов. Авторам удалось разработать метод окислительного декарбоксилирования фурфурола — этот метод применим и в промышленности. Фурфурол окисляется окисью свинца и окисью висмута когда же получают пирофорный свинец и пирофорный висмут. Пирофорные металлы снова окисляются воздухом или имеют значение как самостоятельная форма металла, получена в промышленном процессе. Преимущество настоящего метода что фурфурол меньше осмоляется в присутствии легко движущегося кислорода чем в присутствии кислорода.

Из возможностей применения пирофорного свинца упоминаем синтезы Вурца, протекающие по радикальному механизму. Этим методом приготовили 1,2-дифенилэтан из хлористого бензила, бензил из хлорида бензойной кислоты, (орто-, мета-, пара-)динитро-дифенилы из нитрохлорбензола, янтарную кислоту из хлоруксусной кислоты, адипиновую кислоту из хлорпропионовой кислоты и бис-промазин из хлорпромазина. Преимущество синтезов Вурца пирофорного свинца что в нескольких случаях они осуществляются в водяной среде при комнатной температуре. Важное применение пирофорного свинца включенного в резину или в пластмассу как лучезащитная пластина, фольга.



## ÜBER EINIGE KOLLOIDCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON UNGARISCHEN BENTONITEN. III

### Alkaliäquivalent und Kationenaustauschkapazität von H-Montmorilloniten

Von F. SZÁNTÓ, B. VÁRKONYI, M. GILDE und J. BALÁZS

Institut für Kolloidchemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Mai 1968)

In vorliegender Arbeit wurden die konduktometrischen Titrationskurven von aus Na-Montmorilloniten hergestellten und verschieden dialysierten Säure-Montmorilloniten, sowie deren MEHLICHsche Austauschkapazität-Werte untersucht. Es wurde festgestellt, daß der erste Knickpunkt der Titrationskurven mit Zunahme der Dialysendauer verschwindet, während das Alkaliäquivalent in Vergleich zu dem Wert der MEHLICHschen Austauschkapazität bedeutend (etwa um ein Drittel) abnimmt. Die Ergebnisse wurden an Hand einer langsamen Umtausch der H- und Al-Ionen interpretiert.

#### Einleitung

Die grundlegenden Charakteristiken der Montmorillonite werden entscheidend durch die Oberflächeneigenschaften der Teilchen bestimmt, wobei letztere auch durch die Art und Weise der Vorbehandlung stark beeinflußt werden. Im Falle von H-Montmorilloniten ist das besonders wichtig. HIGDON und MARSHALL [1] sind der Meinung, daß je nach den Umsetzungsumständen H-, respektive H-Al-Mineralien entstehen können, jedoch auch ein Gitterabbau erfolgen kann. Durch Elektrodialyse können nur H-Al-Mineralien hergestellt werden [1, 2, 3]. Im Falle von Umsetzung mit Säure kann, je nach Art der Behandlung, sowohl H- als auch H-Al-Ton entstehen [1, 2]. MCAULIFF und COLEMAN [4] haben nachgewiesen, daß sich der H-Ton bei Zimmertemperatur binnen kurzem in H-Al-Ton umwandelt, bei niedriger Temperatur jedoch einstweilen unverändert bleibt. LAI und Mitarbeiter [5] behaupten, daß die mit Säure-Ionenaustauscherharz behandelten Tonmineralien als H-Al-Ton zu betrachten sind, wogegen nach anderen Autoren [2] unter solchen Umständen sich bloß die Wasserstoffionen in Austauschpositionen befinden. Mehrere Forscher [1, 2, 3, 8] haben als Untersuchungsmethode potentiometrische, konduktometrische bzw. Hochfrequenz-Titration angewandt. Aus der Gestalt der bezüglich der Alkali- bzw. Alkalierdmetall-Hydroxyden erhaltenen Titrationskurven wurde dann auf die Natur und Menge der dissoziationsfähigen Kationen des Säure-Bentonits gefolgert.

In Zusammenhang mit Säure-Tonmineralien wurden zwei Typen der konduktometrischen Titrationskurven wahrgenommen:

1. Die Kurve zeigt einen einzigen Knickpunkt, wie es ansonsten bei den mit starken Basen ermittelten Titrationskurven starker Säuren üblich ist. Laut Angaben der Literatur [1] sind Kurven dieses Typs für die reine H-Tone charakteristisch.

2. Die Kurven haben zwei Knickpunkte. Im Falle von Säure-Tonmineralien können Kurven solchen Typs verschieden gedeutet werden. Einige Autoren [6] betrachten die H-Tonmineralien als zweibasische Säuren und deuten dementsprechend das Vorhandensein von zwei Knickpunkten. Wieder andere [5, 7] vertreten neuerdings die Meinung, daß die Tonmineralien, deren Titrationskurven zwei Knickpunkte aufweisen, als H-Al-Mineralien zu betrachten sind. Der erste Knickpunkt entspricht der Neutralisierung der austauschbaren Wasserstoffionen. In diesem Abschnitt nimmt die Leitfähigkeit ab, da aus dem H-Al-Tonmineral ein Na-Al-Tonmineral niedrigerer Leitfähigkeit entsteht. Im zweiten Abschnitt der Leitfähigkeitskurve erfolgt dann eine Reaktion der sich in Austauschpositionen befindenden Aluminiumionen, ein an und für sich relativ langsamer Vorgang.

LAI und Mitarbeiter [5] haben die Knickpunkt-Stellen an den Titrationskurven im Falle von frisch hergestellten Säure-Bentoniten, bzw. „gealterten“ Mustern untersucht. Es wurde festgestellt, daß beide Knickpunkte sich in Richtung der kleineren Alkaliäquivalente verrücken, die Alkaliäquivalent-Abnahme jedoch in Bezug auf Wasserstoff bedeutend größer als in Bezug auf Aluminium ist. Die Autoren haben die Zunahme der Aluminiumionen zu lasten der Wasserstoffionen damit gedeutet, daß die letzteren an den Basisflächen nach einer gewissen Zeit durch aus dem Gitter herausgelöste Aluminiumionen ersetzt werden. Die geringe Linksverschiebung des zweiten Knickpunktes wurde durch den Gitterabbau erklärt.

Uskow und Uskova [8] haben auf Grund ihrer Untersuchungen mit elektrodialysierten Bentonitsuspensionen auf den amorphen Charakter der Oberflächenschicht der Teilchen geschlossen. Die innere Schicht der elektrischen Doppelschicht besteht aus  $\text{HSiO}_3^-$  und  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  Ionen, während in der äußeren Schicht Wasserstoff- und in geringeren Mengen Hydroxylionen vorhanden sind. Bereits in schwach alkalischem Medium entsteht Na-Bentonit. Der Dissoziationsgrad nimmt während der Umsetzung zu, wie dies auch in der Zunahme des elektrokinetischen Potentials des Bentonits zum Ausdruck kommt.

Die Literaturdaten beziehen sich auf in der Natur vorkommende und durch verschiedene Methoden in Säure-Ton umgewandelte Materialien. Die natürlichen Tonmineralien enthalten jedoch meistens neben den dominierenden auch andere Tonmineralien und Beimineralien. So sind z. B. in den ungarischen Bentoniten nebst Ca-Montmorillonit auch Kaolinit, Illit, sowie Quarz, Feldspat, Kristobalit, Kalzit usw., vorhanden. Die Trennung des Montmorillonits von den anderen anwesenden Mineralien ist dadurch ermöglicht, daß der Ca-Montmorillonit mit Natriumkarbonat gut peptisierbar ist, bzw. Sole hohen Dispersitätsgrades ergibt [9, 10]. Es erschien deshalb angebracht, zu untersuchen, wie sich die mit Natrium-Hydroxydlösung ermittelten konduktometrischen Titrationskurven eines durch Säurebehandlung erhaltenen H-Montmorillonits verhalten, wenn die beigemengte resp. adsorptiv gebundene Säure aus dem System stufenweise entfernt wird.

### *Versuchsmaterialien und Methoden*

Als Ausgangsmaterial wurden Bentonite von Komlóská und Mád-Koldu verwendet, in welchen nebst Ca-Montmorillonit noch Feldspat, Quarz, Kristobalit und Kalzit anwesend waren. Die Montmorillonit-Ausgewinnung erfolgte mit der in einer früheren Arbeiten beschriebenen Methode [10]. Die Na-Montmorillonit-

Sole in welchen der Radius der Teilchen unter 150 nm war, wurden durch Behandlung mit Säure in H-Montmorillonit umgewandelt. Zu der Umsetzung wurde 2 n Salzsäure verwendet und dem Sol von 0,42% Trockensubstanzgehalt zugegeben, bis der Wert  $\text{pH} \approx 1$  erreicht wurde. Der in dieser Weise gewonnene Säure-Montmorillonit wurde dann eine Woche lang liegen gelassen und nachher die Säure mittels Dialyse aus dem System stufenweise entfernt.

Während der Dialyse betrug die aktive Oberfläche der Membrane  $600 \text{ cm}^2$ , das Verhältnis der äußeren und inneren Flüssigkeit 1:1. Das destillierte Wasser wurde am ersten Tag der Dialyse stündlich, später täglich zweimal gewechselt. Um den Vorgang verfolgen zu können, wurden zu Beginn der Dialyse öfters, später in größeren Zeitintervallen Proben genommen, welche mit Natriumhydroxyd-lösung entsprechender Konzentration konduktometrisch titriert wurden. Die angewandte Methode wurde in einer unserer vorangehenden Arbeiten beschrieben [11]. Säure-Montmorillonite wurden durch die aus den ersten und zweiten Knickpunkten der Titrationskurven berechneten und in Milliäquivalent pro 100 g Trockensubstanz angegebenen Alkaliäquivalente charakterisiert. Die Kationenaustauschkapazität der Säure-Montmorillonite wurde mittels der MEHLICH'Schen Methode bestimmt [11, 12]. Die Ergebnisse sind auch in diesem Falle in Milliäquivalent pro 100 g Trockensubstanz angegeben.

### Resultate

Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen die mit Montmorilloniten Mád-Kolduer Herkunft ermittelten Titrationskurven, je nach Zeitdauer der Dialyse. Die mit dem Muster von Komlóská erhaltenen Titrationskurven zeigen einen ähnlichen Ablauf. Zuzufolge der Dialyse weist die Gestalt der Kurven eine charakteristische Änderung auf. Die Leitfähigkeit der 2 bis 4 Stunden lang dialysierten Muster nimmt mit Zunahme der zugegebenen Natriumhydroxyd-Menge steil ab, bis, nach einem relativ kurzen Übergangsabschnitt, die Leitfähigkeit wieder zunimmt. Bei Mustern, welche 1 Tag lang dialysiert wurden, schließt sich dem steil absteigenden Kurvenast ein der Abszisse beinahe paralleler Abschnitt an, so daß die Kurve nunmehr zwei Knickpunkte aufweist. Mit Zunahme der Dialysendauer verschieben sich beide Knickpunkte gegen die kleineren Alkaliäquivalente. Indem aber das dem ersten Brechungspunkt ent-

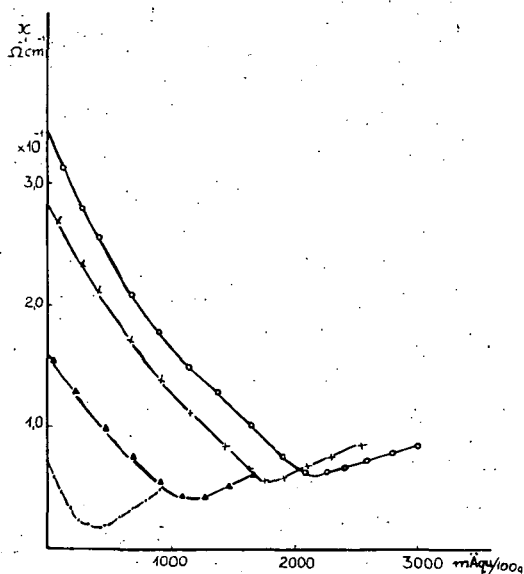


Fig. 1. Konduktometrische Titrationskurven von verschiedene Zeit lang dialysierten Säure-Montmorilloniten (Mád-Kolduer Muster). Zeitdauer der Dialyse:  $\circ$  2 Stunden;  $\times$  4 Stunden;  $\triangle$  1 Tag;  $\bullet$  2 Tage

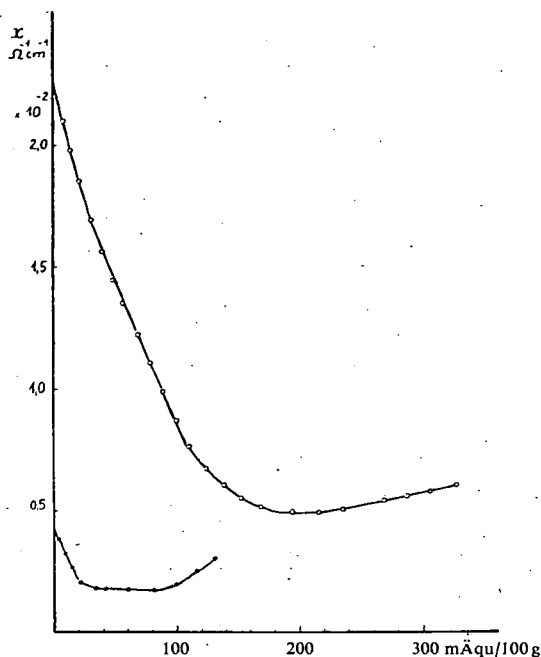


Fig. 2. Konduktometrische Titrationskurven von verschiedenen Zeit lang dialysierten Säure-Montmorilloniten (Mád-Kolduer Muster). Zeitdauer der Dialyse:  $\circ$  4 Tage;  $\bullet$  6 Tage

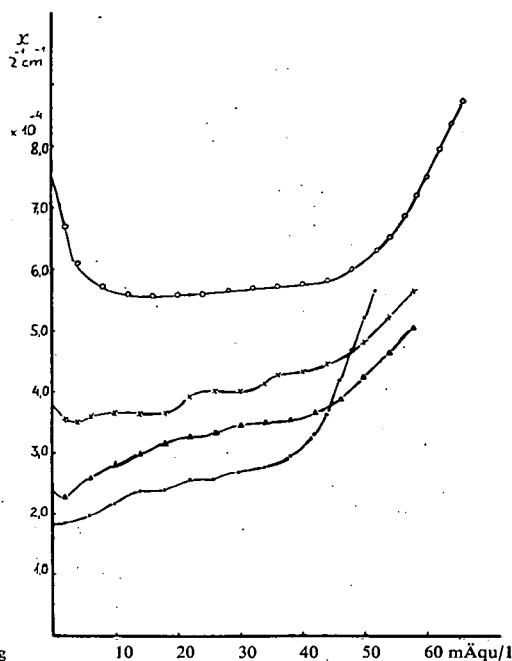


Fig. 3. Konduktometrische Titrationskurven von verschiedenen Zeit lang dialysierten Säure-Montmorilloniten (Mád-Kolduer Muster). Zeitdauer der Dialyse:  $\circ$  9 Tage;  $\times$  12 Tage;  $\triangle$  14 Tage;  $\bullet$  19 Tage

sprechende Alkaliäquivalent bereits nach einer 9-tägigen Dialyse auf ein Minimum reduziert wird bzw. praktisch verschwindet, bleibt das dem zweiten Brechungspunkt entsprechende Alkaliäquivalent sogar nach einer 34-tägigen Dialyse noch immer bedeutend (Siehe Tab. I, II).

Tabelle I

Änderung des Alkaliäquivalents zufolge Dialyse bei aus Mádkolduer-Bentonit erhaltenem Säure-Montmorillonit

Zeitdauer der Dialyse	Alkaliäquivalent $\text{mÄqu}/100\text{g}$		
	Knickpunkt I	Knickpunkt II	Differenz
2 Stunden	2180	—	—
4 Stunden	1870	—	—
1 Tag	1050	1280	230
2 Tage	250	465	215
4 Tage	134	223	89
6 Tage	24	96	72
9 Tage	5	53	48
12 Tage	3	48	45
14 Tage	—	44	44
19 Tage	—	41	41
34 Tage	—	39	39



Tabelle II

Änderung des Alkaliäquivalents zufolge Dialyse bei aus Komlóskær Bentonit erhaltenem Säure-Montmorillonit

Zeitdauer der Dialyse	Alkaliäquivalent mÄqu/100 g		
	Knickpunkt I	Knickpunkt II	Differenz
2 Stunden	2360	—	—
4 Stunden	1840	—	—
1 Tag	1020	1320	300
2 Tage	260	470	210
4 Tage	174	270	96
6 Tage	40	110	70
9 Tage	5	55	50
12 Tage	3	51	48
14 Tage	—	46	46
19 Tage	—	42	42
34 Tage	—	41	41

Tabelle III

MEHLICHSche Kationenaustauschkapazität der Säure-Montmorillonite

Zeitdauer der Dialyse (Tage)	Kationenaustauschkapazität mÄqu/100 g	
	Montmorillonit von Mád-Köldu	Montmorillonit von Komlóskær
0	96	100
34	107	112

Es wurde auch die Ionenaustauschkapazität von undialysierten und 34 Tagen lang dialysierten Mustern bestimmt (Tab. III). Die Ionenaustauschkapazität des dialysierten Montmorillonits erwies sich höher als die des undialysierten, die Zunahme ist jedoch unbedeutend und in beiden Fällen beinahe gleich.

### Auswertung der Resultate

Die Titrationskurven der relativ kurze Zeit dialysierten Muster gleichen denen der einbasischen starken Säuren. Bei solchen Mustern ist die Dissoziation der adsorptiv gebundenen Säure sowie der sich in Austauschposition befindlichen Wasserstoffionen durch die große Wasserstoffionkonzentration der Lösung stark beschränkt. Wir sind der Ansicht, daß die diesem Knickpunkt entsprechende Alkalimenge das Äquivalent der freien Säure darstellt.

Mit fortschreitender Dialyse weisen die Kurven zwei Knickpunkte auf. Die aus der Differenz der beiden berechneten Alkaliäquivalente ergeben bei beiden Mustern nach zweitägiger Dialyse noch immer Werte, die das Vielfache der Ionenaustauschkapazitäten ausmachen. Die Alkaliäquivalente werden erst nach viertägiger Dialyse auf etwa den Ionenaustauschkapazitäten entsprechenden Wert

reduziert. Demzufolge ist es anzunehmen, daß bis zum ersten Knickpunkt die freie, bis zum zweiten aber die molekular adsorbierte Säure und die in Austauschpositionen befindlichen Wasserstoffionen titriert werden. Mit dem Fortschreiten der Dialyse nimmt das Alkaliäquivalent weiter ab, wenn aber die Dialysendauer 9 Tage überschreitet, so ist die Änderung nunmehr äußerst gering. Bei Mustern, welche 12 Tagen lang dialysiert wurden, verschwindet praktisch der erste Knickpunkt der Kurve, das System enthält nunmehr weder freie, noch durch Desorption freigewordene Säure. Die Änderung der aus der Differenz zwischen den ersten und zweiten Knickpunkten berechneten Alkaliäquivalente weist darauf hin, daß die durch äquivalente Adsorption gebundene Säure durch die Dialyse aus dem System entfernt wird und ausschließlich die in Austauschpositionen befindlichen Ionen an der Oberfläche der Montmorillonitteilchen zurückbleiben. Da die Endwerte der Alkaliäquivalente bedeutend kleiner sind als die gemessene MEHLICHsche Ionenaustauschkapazitäten, wäre es anzunehmen, daß die titrierbaren Ionen Wasserstoffionen sind. Unserer Vorstellung nach wird während der Dialyse ein Teil der Austauschpositionen mit Abnahme der Konzentration der freien bzw. adsorptiv gebundenen Wasserstoffionen durch Aluminiumionen besetzt; die Differenz zwischen der Ionenaustauschkapazität und dem Alkaliäquivalent entspricht daher den Aluminiumionen. Diese Aluminiumionen erwiesen sich aber in unserem Falle als nicht titrierbar.

#### Literatur

- [1] Higdon, W. T., C. E. Marshall: J. Phys. Chem. **62**, 1204 (1958).
- [2] Harward, M. E., N. T. Coleman: Soil Sci. **78**, 181 (1954).
- [3] Uskow, I. A., E. T. Uskova: Kolloidnyj Zhurnal **21**, 231 (1959).
- [4] McAuliffe, C., N. T. Coleman: J. Phys. Chem. **59**, 156 (1955).
- [5] Lai, T. M., M. M. Mortland, A. Timmick: Soil Sci. **83**, 359 (1957).
- [6] Slabaugh, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4462 (1952).
- [7] Low, P. F.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **19**, 135 (1955).
- [8] Uskow, I. A., E. T. Uskova: Kolloidnyj Zhurnal **19**, 361 (1957).
- [9] Buzágh, A., F. Szántó: Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimica **3**, 85 (1961).
- [10] Szántó, F., B. Várkonyi, M. Gilde, J. Balázs: Acta Phys. et Chem. Szeged, **13**, 87 (1967).
- [11] Szántó, F., B. Várkonyi, M. Gilde, J. Balázs: Acta Phys. et Chem. Szeged, **13**, 131 (1967).
- [12] Mehlich, A.: Soil Sci. **66**, 429 (1948).

#### КОЛЛОИДХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ ВЕНГЕРСКИХ БЕНТОНИТОВ. III

Ф. Санто, Б. Варкони, М. Гилде, Я. Балажс

Были созданы из Na-монтмориллонита кисловкой, а потом диализом в разных степенях кислые-монтмориллониты. Были определены кривые кондуктометрического титрования, полученные раствором NaOH, а также по методу Мелиха определённая ёмкость катионного обмена кислых-монтмориллонитов. Было установлено, что возрастанием времени диализа, первая точка перелома кривого титрования исчезает, причём эквивалент щелочи золов при ёмкости обмена ионов, определённой по методу Мелиха, уменьшается на более низкое значение (напр. на третью часть). Полученные результаты объясняются медленным обменом ионов водорода и алюминия.

# INDEX

<i>I. Ketskeméty and L. Kozma</i> : Further Data on the Determination of Fluorescence Decay Time on the Base of Neporent's Modified Relation .....	75
<i>E. Bálint and J. Hevesi</i> : Quenching of Photoluminescence of Liquid Solutions .....	77
<i>S. Koc and A. Süli</i> : The Effect of Alcohol Vapours on Slow Changes of Surface Conductivity of Germanium .....	85
<i>A. Rauscher, L. Hackl, J. Horváth and F. Márta</i> : Electrochemical Studies on the Inhibition of the Corrosion of Iron and Steel in Metal-Hydrogen Sulphide-Water Ternary Systems. I. Investigation of the Applicability of Passivator-type Inhibitors .....	89
<i>Й. Анюк, М. Барток, Р. А. Караханов и К. Ковач</i> : Химия 1,3-бифункциональных систем. V. Исследование превращений диоксана-1,3, 2-метил-диоксана-1,3 и 2,2-диметилдиоксана-1,3 на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники — Chemistry of 1,3-Bifunctional Systems. V. Study of transformation of 1,3-Dioxane and its 2-Methyl and 2,2-Dimethyl Derivative on Pt Catalyst by Microreactor Technics .....	99
<i>J. A. Szabó, M. Halmos, P. Winkler</i> : Steroids. XI. Bromination of Some $\Delta_5$ -Unsaturated Steroids .....	105
<i>G. S. Saharia and B. R. Sharma</i> : Studies in the Cycloheptane Series. VI. Synthesis of Spiro (6,2) nonane-1,2- and Spiro (6,3) decane-1,3-dicarboxylic Acids .....	109
<i>L. Mészáros und S. A. Gilde</i> : Verwendung von Furfurol. X. Katalytische Verwendung zerstäubter Metallschmelzen — Application of Furfurol. X. Catalytic Application of Sprayed Metal Melts .....	117
<i>L. Mészáros und Gy. Schöbel</i> : Verwendung von Furfurol. XI. Reaktoren zur Herstellung von Furan und Pyrophoren Metallen in der Heterogenen Dampfphase — Application of Furfurol. XI. Heterogeneous Vapour-Phase Reactor for the Production of Furane and Pyrophorous Metals .....	127
<i>F. Szántó, B. Várkonyi, M. Gilde und J. Balázs</i> : Über einige Kolloidchemische Eigenschaften von Ungarischen Bentoniten. III. Alkaliäquivalent und Kationenaustauschkapazität von H-Montmorilloniten — On some Colloid Chemical Characteristics of Hungarian Bentonites. III. Alkali Equivalent and Cation Exchange Capacity of H-Montmorillonites .....	139

# TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2, 1928—29.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—9 1932.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—3, 1934.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1—3, 1934.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1—3, 1937.
” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1—3, 1938.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1—3, 1939.
Acta Chemica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2, 1942.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—6, 1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4, 1955.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—4, 1956.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—5, 1955.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 3—4, 1958.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1—2, 1959.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 3—4, 1959.
” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1—4, 1960.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1—2, 1961.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 3—4, 1961.
” ” ” ” ”	Tom. VIII,	Fasc. 1—2, 1962.
” ” ” ” ”	Tom. VIII,	Fasc. 3—4, 1962.
” ” ” ” ”	Tom. IX,	Fasc. 1—2, 1963.
” ” ” ” ”	Tom. IX,	Fasc. 3—4, 1963.
” ” ” ” ”	Tom. X,	Fasc. 1—2, 1964.
” ” ” ” ”	Tom. X,	Fasc. 3—4, 1964.
” ” ” ” ”	Tom. XI,	Fasc. 1—2, 1965.
” ” ” ” ”	Tom. XI,	Fasc. 3—4, 1965.
” ” ” ” ”	Tom. XII,	Fasc. 1—2, 1966.
” ” ” ” ”	Tom. XII,	Fasc. 3—4, 1966.
” ” ” ” ”	Tom. XIII,	Fasc. 1—2, 1967.
” ” ” ” ”	Tom. XIII,	Fasc. 3—4, 1967.
” ” ” ” ”	Tom. XIV,	Fasc. 1—2, 1968.

A kiadásért felelős: Budó Ágoston  
1963

A kézirat a nyomdába érkezett: 1968. június. Megjelenés: 1968. december

Példányszám: 480

Ábrák száma: 50

Terjedelem: 6,4 (A/5) iv

Készült monó szedéssel, ives magasnyomással, az MNOSZ 5601–54 és az MNOSZ 5602–50 A szabványok szerint.

---

68-5977 – Szegedi Nyomda

